

**Nucleophile Substitutions-Reaktionen
an Carbonsäure-Derivaten und ihre
reaktionskinetische Verfolgung**

Friedrich G. Beck

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555208_0031



NUCLEOPHILE SUBSTITUTIONS-REAKTIONEN AN CARBONSÄURE-DERIVATEN
UND IHRE REAKTIONSKINETISCHE VERFOLGUNG

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Friedrich Beck

aus

München

1961



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. I. Ugi

Tag der mündlichen Prüfung: 28. FEB. 1962

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Juni 1959 bis September 1961 durchgeführt.

Mein hochgeschätzter Lehrer

Herr Priv. Doz. Dr. Ivar Ugi

hat mir bei der Durchführung dieser Arbeit stets bereitwillige Unterstützung angedeihen lassen und wohlwollendes Entgegenkommen bezeigt. Ich möchte an dieser Stelle meiner tiefempfundenen Dankbarkeit ihm gegenüber Ausdruck geben.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen schulde ich Dank für wertvolle Anregungen und hilfreiche Diskussionen.

Der DECHEMA und der MAX v. BUCHNER-Stiftung danke ich für die Förderung der Untersuchungen.

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
--	---

THEORETISCHER TEIL

1 Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden	4
1.1 Hydrolyse aliphatischer Carbonsäure-halogenide	4
1.2 Hydrolyse aromatischer Carbonsäure-chloride	9
1.21 Aromatische Carbonsäure-chloride ohne o-Substituenten . . .	9
1.22 Aromatische Carbonsäure-chloride mit o-Substituenten . . .	11
1.3 Abhängigkeit der Hydrolyse-RG von der Zusammensetzung des Lösungsmittels	12
1.4 Solvolyse in Gegenwart von Aminen	13
1.41 Reaktionskinetische Ergebnisse	13
1.42 Chemischer Nachweis von Acyl-ammonium-Ionen	16
1.43 Aminoalkylierung von Isonitrilen und Wasser durch Acyl- und Alkyl-chinolinium-Salze	16
2 Solvolyse von Carbonsäure-imidchloriden	17
2.1 Die Reaktionsordnung	17
2.2 Die Abhängigkeit der RG von der Konstitution der Carbonsäure- imidchloride	18
2.21 Diskussion des Mechanismus	18
2.22 Reaktionskinetische Daten	20
2.23 Deutung des Einflusses der Konstitution auf die Hydrolyse-RG	20
2.3 Abhängigkeit der Hydrolyse-RG von der Zusammensetzung des Lösungsmittels	24
2.4 Solvolyse von Carbonsäure-imidchloriden in Gegenwart von Aminen	24
2.5 Solvolyse von Tritylchlorid in Gegenwart von Aminen	26

EXPERIMENTELLER TEIL

3 Darstellung der Ausgangsmaterialien	29
3.1 Lösungsmittel	29
3.2 Carbonsäure-halogenide	29
3.21 Carbonsäure-chloride	29
3.22 Acetylfluorid	29
3.23 Acetylbromid	29
3.24 Acetyljodid	29
3.25 Benzoylbromid	29

3.3	Chlorameisensäure-Derivate	29
3.31	Chlorameisensäure-piperidid	29
3.32	Chlorameisensäure-diisopropylamid	29
3.4	Carbonsäure-imidchloride	30
3.41	Isonitrilchloride	30
3.42	Cyclohexyl-imidchloride aliphatischer Carbonsäuren	30
3.421	Essigsäure-cyclohexyl-imidchlorid	30
3.422	Trichloressigsäure-cyclohexyl-imidchlorid	31
3.423	Propionsäure-cyclohexyl-imidchlorid	31
3.424	2-Methyl-propionsäure-cyclohexyl-imidchlorid	31
3.425	2.2-Dimethyl-propionsäure-cyclohexyl-imidchlorid	31
3.43	Alkyl-imidchloride aromatischer Carbonsäuren	32
3.431	Benzoessäure-methyl-imidchlorid	32
3.432	Benzoessäure-äthyl-imidchlorid	32
3.433	Benzoessäure-isopropyl-imidchlorid	32
3.434	Benzoessäure-n-butyl-imidchlorid	33
3.435	Benzoessäure-tert.-butyl-imidchlorid	33
3.436	Benzoessäure-cyclohexyl-imidchlorid	33
3.437	Benzoessäure-benzyl-imidchlorid	33
3.438	4-Nitro-benzoessäure-cyclohexyl-imidchlorid	33
3.439	3.5-Dinitro-benzoessäure-cyclohexyl-imidchlorid	34
3.44	Aryl-imidchloride aromatischer Carbonsäuren	34
3.441	Benzoessäure-phenyl-imidchlorid	34
3.442	Benzoessäure-4-nitro-phenyl-imidchlorid	34
3.443	Benzoessäure-4-methoxy-phenyl-imidchlorid	34
3.444	Benzoessäure-2.6-dimethyl-phenyl-imidchlorid	35
3.445	Benzoessäure-2.4-dinitro-phenyl-imidchlorid	35
3.446	2-Methyl-benzoessäure-phenyl-imidchlorid	35
3.447	4-Nitro-benzoessäure-phenyl-imidchlorid	35
3.448	4-Nitro-benzoessäure-4-nitro-phenyl-imidchlorid	36
3.449	4-Methoxy-benzoessäure-phenyl-imidchlorid	36
3.44.10	2.4.6-Trimethyl-benzoessäure-phenyl-imidchlorid	36
4	Acylierung mit Acyl-ammonium-Salzen	37
4.1	Umsetzung von Benzoylchlorid mit Pyridin und Benzylamin	37
4.2	Aminoalkylierung von Isocyaniden und Wasser durch Acyl- und Alkyl-ammonium-salzen	37

4.21	Umsetzung von Chinolin mit Benzoylchlorid und Isopropyl-isocyanid in wässrigem Medium	37
4.22	Umsetzung von Chinolin mit Benzoylchlorid und Cyclohexyl-isocyanid in wässrigem Medium	38
4.23	Umsetzung von Chinolinium-bromid mit Isopropyl-isocyanid und Natriumacetat in wässrigem Medium	38
5	Hydrolyse-RG von Carbonsäure-Derivaten	39
5.1	Beschreibung der Messapparatur	39
5.11	Messprinzip	39
5.12	Aufbau des Geräts	39
5.13	Die Messzelle	41
5.2	Reaktionskinetische Messungen	42
5.3	Auswertung der Widerstand-Zeit-Diagramme	42
5.31	Eichkurve	42
5.32	Erläuterung und Auswertung des Widerstand-Zeit-diagramms	44
5.33	Ergänzende RG-Daten der Hydrolyse von Carbonsäure-chloriden und -imidchloriden	46
5.4	Hydrolyse von Carbonsäure-halogeniden und -imidchloriden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels . . .	47
5.5	Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden und -imidchloriden in Gegenwart von Aminen	47
5.6	Solvolyse von Tritylchlorid in Gegenwart von Aminen	47
5.7	Hydrolyse von Benzoessäure-4-nitro-phenyl-imidchlorid in Gegenwart von Elektrolyten	49
LITERATURVERZEICHNIS		50

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

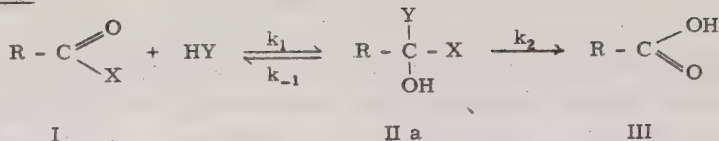
Nucleophile Substitutionen an Carbonsäure-Derivaten gehören bezüglich ihres Mechanismus zu den am eingehendsten untersuchten Reaktionen in der organischen Chemie ¹; das Studium der Verseifung von Carbonsäure-estern stand dabei im Vordergrund. Übereinstimmend wurde gefunden, dass sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen, die nucleophile Substitution von Carbonsäure-Derivaten nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (fortan im Text AE-Mechanismus genannt) vollzieht.

Im Gegensatz zu anderen Carbonsäure-Derivaten kommt für deren Halogenide und Imidchloride wegen der besonders günstigen Austrittseigenschaften des Halogens auch noch ein S_N1 -Mechanismus in Frage. Ohne dass beweiskräftige experimentelle Ergebnisse angeführt werden konnten, wurde für Carbonsäure-halogenide - bis in die jüngste Zeit - neben dem durch O^{18} -Versuche gestützten ² AE-Mechanismus auch eine Reaktion nach S_N2 diskutiert ³⁻⁵.

Der Ablauf der Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden konnte bislang nicht eindeutig aufgeklärt werden; der Grund hierfür ist, dass Umsetzungen mit nucleophilen Reaktionspartnern meist sehr rasch verlaufen und daher mit herkömmlichen Messmethoden ³⁻¹² nur in einigen Fällen reaktionskinetisch verfolgt werden können. Ferner gibt es, von Isotopenmarkierungsversuchen ² abgesehen, praktisch keine Möglichkeit, zwischen verschiedenen Reaktionsmechanismen zu unterscheiden. So waren bisher mit wenigen Ausnahmen ¹² nur einige aromatische Säurechloride der Messung zugänglich, wobei dem Benzoylchlorid das Hauptaugenmerk galt.

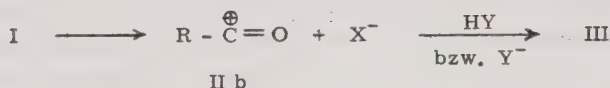
Als erste befassten sich BERGER und OLIVIER ⁶ mit der Solvolyse von Carbonsäurechloriden; sie bestimmten 1927 die Reaktionsgeschwindigkeit (fortan RG) der Hydrolyse einiger monosubstituierter Benzoylchloride in Wasser/Aceton durch argentometrische Titration des freigesetzten Chlorid-Ions. NORRIS und GREGORY ⁷ verfolgten die Reaktion von Benzoylchloriden mit Isopropanol mit Hilfe der erheblich eleganteren konduktometrischen Methode, wodurch auch relativ rasch ablaufende Umsetzungen messbar wurden, so z. B. die Hydrolyse und Äthanolyse ^{8,9} von Säurechloriden. Diese Ergebnisse und die Beobachtung, dass Mesitoylchlorid ^{3,9} - damals unmessbar - rasch mit Alkoholen reagiert, sowie die Reaktionsträgheit von 2,4,6-Trinitro-benzoylchlorid ^{5,9} wurden zuerst von BRANCH und NIXON ¹² unter Heranziehung eigener Äthanolysedaten (von monosubstituierten Benzoylchloriden, Acetylchlorid, Chloracetylchlorid) gedeutet. Sie nahmen an, dass Carbonsäure-halogenide mit nucleophilen Agenzien (HY bzw. Y^-) meist zweistufig nach einem Additions-Eliminierungsprozess gemäss Schema A reagieren;

Schema A



Für die Solvolyse von Mesitylchlorid wurde ein $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus angenommen, etwa nach Schema B:

Schema B



Im letzten Jahrzehnt wurde u. a. von HUDSON und Mitarbeitern^{3,5,10} die Solvolyse von Benzoylchlorid und Derivaten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Sie deuteten die gefundenen Zusammenhänge zwischen RG und Struktur des Säurechlorids, dem Lösungsmittel, Salzeffekten, sowie der Säure-Basen-Katalyse durch zwei, von den Reaktionsbedingungen abhängenden Mechanismen ($\text{S}_{\text{N}}1$ und $\text{S}_{\text{N}}2$). Ihre Annahme stützte sich jedoch nicht auf zwingende Beweise, da weder ihre eigenen Daten noch die bereits von anderer Seite publizierten Ergebnisse eine Unterscheidung zwischen dem zweistufigen AE- und dem einstufigen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ermöglichen.

In jüngster Zeit konnten BUNTON, LEWIS und LEWELLYN² zeigen, dass die Hydrolyse von Benzoylchlorid nach einem AE-Mechanismus verläuft, da Benzoylchlorid mit H_2^{18}O unter teilweiseem Austausch der Sauerstoffisotope in Benzoylchlorid und H_2^{18}O reagiert. - Somit sind bis jetzt die Vorstellungen vom Ablauf der Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden keineswegs einheitlich und in allen Punkten bewiesen.

Von Carbonsäure-imidchloriden liegen u. W. bisher überhaupt keine reaktionskinetischen Daten vor. Hier ist von vornherein ein $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus oder ein Reaktionstyp, bei dem die Ionisierungsstufe eine entscheidende Rolle spielt, aus drei Gründen zu erwarten: (1) Die günstigen Austrittseigenschaften des Halogens, (2) das niedrige Energieniveau des durchlaufenen Nitrilium-Ions, das zur Bildung von Ionenpaaren Anlass geben kann und (3) die niedrige Additionsneigung von $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen, die einem AE-Mechanismus entgegensteht, begünstigen gleichermassen eine Solvolyse nach $\text{S}_{\text{N}}1$.

Da die hohe RG der Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden und -imidchloriden reaktionskinetische Untersuchungen nach herkömmlichen Methoden verhinderte, war es meine Aufgabe, Möglichkeiten zu finden, sehr rasch verlaufende Vorgänge reaktionskinetisch zu verfolgen. Eine gemeinsam mit U. FETZER¹³ entwickelte Messanordnung zur automatischen Registrierung rascher Leitfähigkeitsänderungen machte die RG in einem bislang noch unzugänglichen Bereich messbar. Weiterhin war es meine Aufgabe, mit Hilfe dieses Messgeräts die Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden und -imidchloriden zu untersuchen und so zur Klärung des Reaktionsmechanismus beizutragen.

THEORETISCHER TEIL

1. Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden

1.1 Hydrolyse aliphatischer Carbonsäure-halogenide

Tabelle 1 enthält eine Übersicht von Hydrolyse-RG-Daten einiger aliphatischer Carbonsäurechloride und Chlorameisensäure-Derivate. Um vergleichbare RG-Daten zu erhalten, wurden alle Messungen in wässrigem Aceton ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,333$, d.h. 10,9 Vol. % Wasser) bei -20° durchgeführt bzw. nach Arrhenius für diese Temperatur durch Extrapolation errechnet.

Tabelle 1 Hydrolyse-RG von Carbonsäure-chloriden (ca. 40 mMol/l) in Wasser/Aceton ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,333$) bei -20°

Nr.	Säurechlorid	$k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (sec)}$
1	$\text{CH}_3\text{-COCl}$	10,9	$6,34 \cdot 10^2$
2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$	7,55	$9,18 \cdot 10^2$
3	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-COCl}$	5,85	$1,19 \cdot 10^3$
4	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-COCl}$	4,41	$1,57 \cdot 10^3$
5	$(\text{CH}_3)_3\text{-C-COCl}$	0,74	$9,38 \cdot 10^3$
6	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-COCl}$	5,41	$1,28 \cdot 10^3$
7	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-COCl}$	4,67	$1,49 \cdot 10^3$
8	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_8\text{-COCl}$	4,20	$1,65 \cdot 10^3$
9	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-COCl}$	4,44	$1,56 \cdot 10^3$
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COCl}$	3,60	$1,93 \cdot 10^3$
11	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH-COCl}$	2,55	$2,72 \cdot 10^3$
12	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COCl}$	0,37	$1,87 \cdot 10^4$
13	$\text{ClCH}_2\text{-COCl}$	203	$3,41 \cdot 10^1$
14	$\text{Cl}_2\text{CH-COCl}$	31000 +)	$2,2 \cdot 10^{-1}$
15	$\text{Cl}_3\text{C-COCl}$	> 50000	< 1 $\cdot 10^{-1}$
16	$\text{HOOC-COCl} \text{ ++)}$	> 50000	< 1 $\cdot 10^{-1}$
17	 -N-COCl	0,0021 +)	$3,29 \cdot 10^6$
18	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N-COCl}$	0,0839	$8,25 \cdot 10^4$
19	$\text{CH}_3\text{O-COCl}$	0,0012 +)	$5,78 \cdot 10^6$
20	Cl-COCl	10200	$6,8 \cdot 10^{-1}$

+) Extrapolierter Wert, s. Abschn. 5,33, Tab. 9
 ++) 2. Stufe der Hydrolyse von Oxalylchlorid

Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass die Variation der Konstitution der Carbonsäure-halogenide die Gesamt-RG nicht in gleicher Weise beeinflusst. Ferner wirken sich Änderungen im Solvationsvermögen des Lösungsmittels ^{3,4} (vgl. auch Abschn. 1.3) oder Zusatz von Aminen ¹⁴ (vgl. auch Abschn. 1.41) oder Neutralsalzen bei den einzelnen Säurechloriden verschieden auf die RG aus.

Für die Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden werden S_N¹- und AE- ^{4,5,12}, bzw. S_N¹- und S_N²-Mechanismen ^{4,5,10} diskutiert. Wie oben schon gezeigt, lassen sich die Ergebnisse jedoch am einfachsten deuten, wenn man AE- und S_N¹-Mechanismus als die vorherrschenden Reaktionstypen ansieht. Dabei kommt je nach den Reaktionsbedingungen und der Konstitution der Reaktionsteilnehmer mehr der eine oder andere Mechanismus zum Zuge, d.h. Übergänge von AE nach S_N¹ sind möglich. Wie weit jedoch der S_N¹-Typ, den wir hier anzunehmen haben, dem für Alkylhalogenide definierten Grenzfall ¹⁵ nahekommt, lässt sich nicht feststellen. - Es besteht keine Notwendigkeit, auch den S_N²-Mechanismus in Betracht zu ziehen.

Der Verlauf der AE-Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden folgt den Gleichungen (1), (2), (3). Die Konzentrationsangaben c_I, c_{IIa}, c_{III} beziehen sich auf die Konzentrationen der Verbindungen I-III in Schema A; dgl. sind die Geschwindigkeitskonstanten k₁, k₋₁, k₂ Schema A entnommen. c_{I₀}, c_{II₀}, c_{III₀} sind die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer zum Zeitpunkt t = 0.

$$\frac{d c_I}{d t} = - k_1 \cdot c_I + k_{-1} \cdot c_{IIa} \quad (1)$$

$$\frac{d c_{IIa}}{d t} = k_1 \cdot c_I - (k_{-1} + k_2) \cdot c_{IIa} \quad (2)$$

$$\frac{d c_{III}}{d t} = k_2 \cdot c_{IIa} \quad (3)$$

Da c_{I₀} = c_I + c_{IIa} + c_{III}, und c_{II₀} = c_{III₀} = 0, ergibt sich für (1) - (3) die Lösung (4) ¹⁶

$$\ln c_I = \alpha - k' t + \ln (1 - \beta e^{-\gamma t}) \quad (4)$$

α, β, γ, k' sind Konstanten, in die c_{I₀}, k, k₋₁ und k₂ eingehen.

$$k' = \frac{1}{2} (k_1 + k_{-1} + k_2) \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}} \right) \quad (5)$$

Der Anteil $\ln(1 - \beta e^{-\tau})$ in (4) ist nur innerhalb einer Induktionsperiode zu Beginn der Reaktion von Bedeutung; daher lassen sich solche AE-Mechanismen unter der sicherlich gerechtfertigten Voraussetzung $k_1 \ll k_{-1}$, k_2 mit guter Näherung als pseudomonomolekulare Reaktionen mit der RG-Konstante $k_{H_2O} = k'$ auswerten.

Gleichung (5) lässt sich als Reihe entwickeln; man erhält bei Abbruch nach dem zweiten Glied:

$$k_{H_2O} = \frac{1}{2} (k_1 + k_{-1} + k_2) \left(1 - 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2} \cdot \dots \right);$$

$$k_{H_2O} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2} \quad (6)$$

Je kleiner der Ausdruck $\frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}$ in (5) ist, desto rascher konvergiert die Reihe und umso besser ist die Näherung (6).

BRANCH und NIXON¹² diskutierten den AE-Mechanismus auf der Grundlage eines pseudomonomolekularen Verlaufs mit

$$k_{H_2O} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (7)$$

wobei die hierfür notwendige Voraussetzung $\frac{d c_{II}}{dt} = 0$ (vgl. (2)) keineswegs allgemein erfüllt ist.

Der Eliminierungsschritt (IIa $\rightarrow$ III) kann je nach den Reaktionsbedingungen und der Konstitution des Säurehalogenids verschiedenen Chemismen folgen. Es kommt ein einstufiger Mehrzentrenprozess (E_N2 bzw. E_E2) oder ein Zweistufenprozess über IV resp. V in Frage.



Ein steigendes Verhältnis von $k_2 : k_1$ (Schema A), entsprechend einer Verringerung des Energieniveaus des Zwischenzustandes, verändert die Einflüsse von reaktionsbestimmenden Faktoren auf die Gesamt-RG grundlegend. Es ist sehr schwierig, klare Beziehungen zwischen den RG-bestimmenden Größen und der Gesamt-RG zu finden. Während die saure und alkalische Hydrolyse von aliphati-

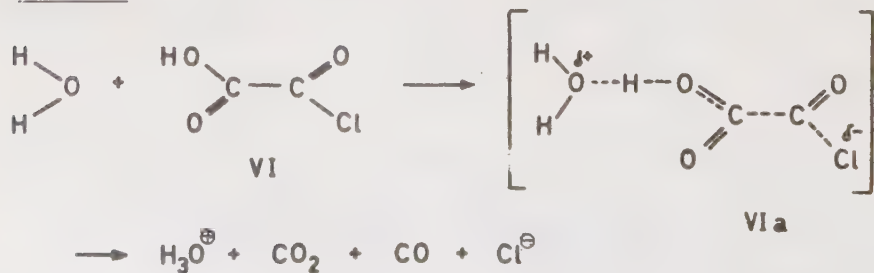
schen Carbonsäure-estern starke Unterschiede in der RG zeigt ¹⁷, beeinflusst die Konstitution der entsprechenden Carbonsäure-chloride die Hydrolyse-RG nicht so stark (vgl. Tab. 1). Bei der Hydrolyse ist ein AE-Mechanismus anzunehmen, bei dem k_{-1} und k_2 in der gleichen Größenordnung liegen, wobei sterische und induktive Effekte entgegengesetzte Einflüsse ausüben. Eine konkurrierende S_N1 -Reaktion kann möglicherweise den Einfluss der Konstitution noch verringern.

Eine starke Zunahme der Hydrolyse-RG finden wir in der Reihe Acetylchlorid/Trichloracetylchlorid (Tab. 1, Nr. 1, 13, 14, 15), was wohl vornehmlich durch die Zunahme von k_1 bedingt ist ¹⁸. Die Reaktionsträgheit von Pivaloylchlorid (Tab. 1, Nr. 5) erklärt sich aus der Erschwerung des nucleophilen Angriffs durch die raumfüllende tert.-Butylgruppe, während bei Crotonylchlorid (Tab. 1, Nr. 12) die Mesomerie zwischen Carbonylgruppe und olefinischer Doppelbindung, die im Übergangszustand teilweise verloren geht, den Additionsschritt erschwert.

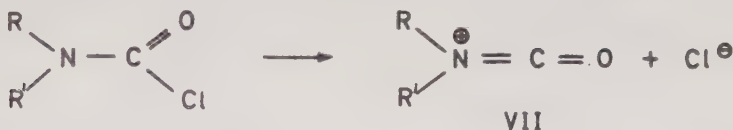
Auch in der Reihe Acetylfluorid, -chlorid, -bromid und -jodid nimmt die Hydrolyse-RG stark zu. Acetylfluorid wird selbst bei +40° fast unmessbar langsam hydrolysiert. Die Hydrolyse des Acetylchlorids (Tab. 1, Nr. 1) ist bei -20° bequem messbar, während Acetylbromid ($k_{H_2O} = 3.51 \cdot 10^{-1} \text{ (sec}^{-1}\text{), s. Tab. 9}$) und erst recht Acetyljodid ($k_{H_2O} = \text{ca. } 7 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$) unter gleichen Bedingungen sehr rasch reagieren. Die RG-Erhöhung ist eine Folge der zunehmend erleichterten Ablösung des Halogens als Anion, wobei ein Übergang von AE nach S_N1 denkbar ist ¹⁹.

Oxalylchlorid (Tab. 1, Nr. 16; Tab. 11) hydrolysiert unter Standardbedingungen unmessbar rasch. Bei -50° konnten in Wasser/Aceton ($\gamma_{H_2O} = 0.048$) deutlich zwei Stufen unterschieden werden, wobei nach sehr rascher Hydrolyse der ersten Chlorcarbonylgruppe ($k_1; H_2O = 3.3 \cdot 10^{-1} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$) das gebildete Oxalsäuremonochlorid in einer erheblich langsameren Reaktion ($k_2; H_2O = 5.7 \cdot 10^{-3} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$) fragmentiert ²⁰, etwa nach Schema C:

Schema C



In den Chlorameisensäure-amiden (Tab. 1, Nr. 17, 18) ist durch Amidmesomerie der elektrophile Charakter der Carbonylgruppe stark geschwächt. Daher kommt eine Hydrolyse nach AE (oder S_N2) wohl kaum in Frage, wogegen eine S_N1 -Reaktion infolge des durch Resonanz erniedrigten Energieniveaus der Zwischenstufe VII erleichtert wird ^{14b}.



Im Falle von Chlorameisensäure-diisopropylamid (Tab. 1, Nr. 18) wird der Austritt des Halogens unter Bildung von VII, $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7-$, durch die B-Spannung ²¹ der sperrigen Isopropylgruppen zusätzlich gefördert; daher ist eine Reaktion nach S_N1 im Vergleich zu Chlorameisensäure-piperidid (Tab. 1, Nr. 17) noch mehr begünstigt. Chlorameisensäure-methylester (Tab. 1, Nr. 19) hydrolysiert wahrscheinlich nach einem AE- oder evtl. S_N2 -Mechanismus ^{11a,14}. Gleiches gilt auch für Phosgen (Tab. 1, Nr. 20), dessen Hydrolyse einem einstufigen pseudomonomolekularen Verlauf entspricht. Somit ist die primär gebildete Chlorameisensäure nicht wesentlich beständiger als Phosgen.

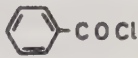
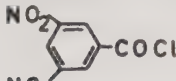
1.2 Hydrolyse aromatischer Carbonsäure-chloride

Bei aromatischen Carbonsäure-chloriden sind die Verhältnisse etwas verwickelter. Wegen der hier möglichen Resonanz zwischen Carbonsäurechloridgruppe und Benzolring, die das Acylkation zu stabilisieren vermag, kann auch der S_N1 -Mechanismus zum Zuge kommen. Substituenten üben einen entscheidenden Einfluss auf die RG aus ^{1,3-9,11b-d,12}; dies gilt vornehmlich für ortho-substituierte Benzoylchloride.

1.21 Aromatische Carbonsäure-chloride ohne ortho-Substituenten

Tabelle 2 enthält RG-Daten einiger meta- und para-substituierter Benzoylchloride. Deutlich geht daraus hervor, dass elektronenanziehende meta- und para-Substituenten die Hydrolyse-RG erhöhen (vgl. Tab. 2, Nr. 1, 2, 3), während elektronenspendende Gruppen (vgl. Tab. 2, Nr. 4) eine Erniedrigung bewirken. Die RG-Erhöhung in 3,5-Dinitro-benzoylchlorid (Nr. 3) ist auf den induktiven Effekt der beiden Nitrogruppen zurückzuführen. In p-Nitro-benzoylchlorid (Nr. 2) wird durch induktive und mesomere elektronenanziehende Effekte die Additionsbereitschaft des Carbonyls erhöht, während sie in Anisoylchlorid (Nr. 4) durch

Tabelle 2 Hydrolyse-RG von aromatischen Carbonsäure-chloriden (ca. 40 Mol/l) in Wasser/Aceton ($\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 0,333$) bei -20°

Nr.	Säurechlorid	$k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (sec)}$
1		0.0417	$1.66 \cdot 10^5$
2		2.33	$2.98 \cdot 10^3$
3		60.7	$1.15 \cdot 10^2$
4		0.0146	$4.75 \cdot 10^5$

die elektronenspendenden mesomeren Effekte erniedrigt wird; dies wirkt sich in der erkennbaren Weise auf die Gesamt-RG aus. Es ist denkbar, dass bei Anisoylchlorid durch die Teilnahme einer resonanzbedingten Zwischenform (VIII) am Übergangszustand der S_N1 -Mechanismus eine, wenn auch untergeordnete Rolle spielt.



Die genannten Effekte stehen im Einklang mit einem AE-Mechanismus, bei dem der Additionsschritt (k_1) RG-bestimmend ist. Dafür sprechen auch die ^{18}O -Markierungsversuche von BUNTON, LEWIS und LEWELLYN². p-Dimethylaminobenzoylchlorid, das leider nicht in einer für RG-Messungen erforderlichen Reinheit erhalten werden konnte, hydrolysiert unter gleichen Bedingungen unmessbar rasch. Der starke elektronenspendende mesomere Effekt der p-Dimethylamino-Gruppe stabilisiert das Acylkation in einer Oktett-Grenzstruktur IX und ermöglicht hier die S_N1 -Hydrolyse.



1.22 Aromatische Carbonsäure-chloride mit ortho-Substituenten

Tabelle 3 Hydrolyse-RG von aromatischen Carbonsäure-chloriden (ca. 40 mMol/l) in Wasser/Aceton ($r_{H_2O} = 0,333$) bei -20°

Nr.	Säurechlorid	$k_{H_2O} \cdot 10^4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (sec)}$
1		0.0644	$1.07 \cdot 10^5$
2		0.212	$3.27 \cdot 10^4$
3		1.31	$5.30 \cdot 10^3$
4		9.70	$7.15 \cdot 10^2$
5		20.0	$3.47 \cdot 10^2$
6		1 110	$6.25 \cdot 10$
7		0.0012 +)	$5.78 \cdot 10^6$
8		0.071	$9.76 \cdot 10^4$
9		0.0016 +)	$4.32 \cdot 10^6$

ortho-Substituenten beeinflussen die Solvolyse-RG von Benzoylchloriden in verschiedener Weise, je nach dem, ob eine AE- oder S_N1 -Reaktion vorliegt. Die RG der AE-Solvolyse wird durch Erschwerung des Additionsschrittes erniedrigt (vgl. Tab. 3, Nr. 1, 2, 7, 8, 9), während die einer S_N1 -Solvolyse erhöht wird. ortho-Substituenten heben nämlich durch sterische Hinderung der Mesomerie von Säurechloridgruppe und aromatischem Ring das Energieniveau des Grundzustandes, während die Mesomerie der Zwischenstufe X weitgehend erhalten bleibt.

+) Extrapolierter Wert, s. Abschn. 5, 33, Tab. 9.



Somit erniedrigen ortho-Substituenten die Aktivierungsenergie der S_N1 -Solvolyse; dies zeigt sich deutlich in der hohen RG der Säurechloride Nr. 3-6 in Tabelle 3. Substituenten, die eine positive Ladung übernehmen und dadurch wesentlich zur Erhöhung der Resonanzstabilisierung beitragen können, steigern die RG um einen zusätzlichen Betrag. Ein Beispiel hierfür ist 2.6-Dimethyl-4-methoxy-benzoylchlorid (Nr. 6; $S_1 = S_2 = \text{CH}_3$; $S_3 = \text{p-CH}_3\text{O-}$), bei dem eine Grenzform entsprechend (X) an der Mesomerie des Zwischenzustands teilnimmt. Elektronenanziehende Gruppen, wie die NO_2 -Gruppe, erschweren eine S_N1 -Reaktion (vgl. Tab. 3, Nr. 7, 9). Da aber ortho-Substituenten auch eine Solvolyse nach AE (oder S_N2) durch Erhöhung des Energieniveaus von Grund- und Zwischenzustand behindern, findet die Reaktionsträgheit von 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid (Nr. 8) ihre Erklärung. Vermutlich bewirkt die sterische Hinderung durch die Substituenten auch die Erniedrigung des PZ-Faktors, was sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit gleichsinnig auswirken würde.

Es ist durchaus denkbar, dass bei der Hydrolyse ortho-substituierter Nitro- und Polynitro-benzoylchloride als Folge der Ansammlung stark raumbeanspruchender Gruppen im Addukt IIa (Schema A) der Eliminierungsschritt verglichen mit dem Additionsschritt so rasch wird, dass hier der AE-Mechanismus einem S_N2 -Mechanismus sehr nahe kommt.

1.3 Abhängigkeit der Hydrolyse-RG von der Zusammensetzung des Lösungsmittels

Um weiteren Einblick in die Art der Hydrolyse-Mechanismen zu erhalten, wurde die Hydrolyse einiger Säurechloride unter Variation des Wassergehalts des Lösungsmittels untersucht. Da für Wasser/Aceton-Gemische die Winstein-Grunwald-Funktion Y in einem weiten Konzentrationsbereich eine annähernd lineare Funktion von $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ ist²², wurde $\log k_{\text{H}_2\text{O}}$ gegen $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ aufgetragen. Die Neigungen der Geraden gestatten Rückschlüsse auf den Hydrolyse-Mechanismus. So resultiert die weitgehende Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrolyse von Acetylchlorid aus einem AE-Mechanismus, bei dem die Gesamt-RG von beiden Schritten bestimmt wird (s. o.). Die Lösungsmittelabhängigkeiten beider Schritte addieren sich gleichsam. Die steile Gerade von Chlorameisensäure-diisopropylamid steht ebenfalls mit dem angenommenen S_N1 -Mechanismus im Einklang.

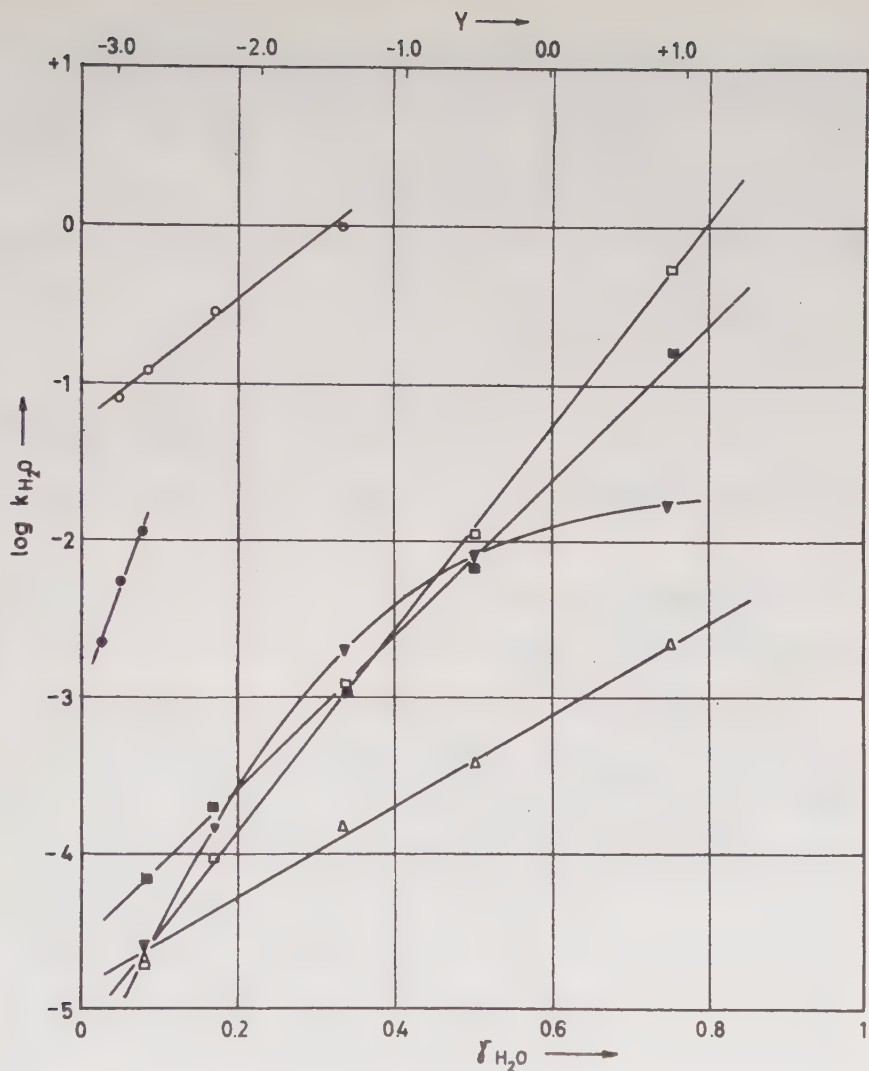


Abb. 1 RG der Hydrolyse von Carbonsäure-halogeniden in Wasser/Aceton in Abhängigkeit von γ_{H_2O} bzw. Y

- Acetylchlorid (-20°)
- Acetyljodid (-40°)
- Oxalylchlorid (-50° , 2. Stufe)
- △—△— Benzoylchlorid ($+20^\circ$)
- ▼—▼— 2,4,6-Trimethyl-benzoylchlorid (-20°)
- Chlorameisensäure-diisopropylamid ($+20^\circ$)

Die ausgeprägte Lösungsmittel-Abhängigkeit der Hydrolyse-RG des Oxalsäuremonochlorids spricht, wie oben ausgeführt, für einen stark polaren Übergangszustand (vgl. VIa). - Die Kurve für Acetyljodid gestattet keine Unterscheidung zwischen AE - und S_N1 -Solvolyse.

Die gekrümmte Kurve für Mesitylchlorid rührt wohl daher, dass zwar die Reaktion im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nach S_N1 verläuft, die Lösungsmittelabhängigkeit der RG jedoch nicht der Winstein-Grunwald-Funktion²² gehorcht. Möglicherweise liessen sich auf der Grundlage der von SWAIN et al.²³ verfeinerten Vorstellungen vom Einfluss des Lösungsmittels auf die RG von Solvolyse-Reaktionen lineare freie Energie-Beziehungen erhalten. Für so ausführliche Betrachtungen reichen die vorliegenden Messergebnisse jedoch nicht aus. Würde die Hydrolyse bei verschiedenem Wassergehalt des Lösungsmittels unterschiedlichen Mechanismen folgen, so resultierte eine Kurve entgegengesetzter Krümmung.

1.4 Solvolyse in Gegenwart von Aminen

1.41 Reaktionskinetische Ergebnisse

Auch der Vergleich der RG des Angriffs verschiedener nucleophiler Agenzien auf Carbonsäure-halogenide erlaubt Rückschlüsse auf den Solvolyse-Mechanismus. BROWN und HUDSON³ bestimmten die Abhängigkeit der Hydrolyse-RG vom pH-Wert der Lösung. Aus den Reaktivitätsunterschieden von Benzoylchlorid, p-Methoxy-benzoylchlorid, p-Nitro-benzoylchlorid, Mesitylchlorid und 2,4,6-Trinitro-benzoylchlorid gegenüber Wasser und OH^- -Ion schlossen sie auf den Mechanismus. GOLD, HILTON und JEFFERSON¹⁰ untersuchten dilatometrisch die Konkurrenz der Benzoylierung von Wasser und Anilin, o-Chloranilin sowie o-Nitranilin. HALL^{11a,14b,c} studierte die Reaktion von Chlorameisensäure-äthylester mit einer Reihe von aliphatischen Aminen; allerdings musste er wegen der hohen Aminolyse-RG die Aminkonzentration durch weitgehende Salzbildung in Pufferlösungen sehr niedrig halten. Die Verfolgung der Solvolyse mit Hilfe der selbstregistrierenden Methode gestattet es hingegen, die pseudomonomolekularen RG-Konstanten (k_{Amin}) für die Aminolyse einiger Säurechloride mit überschüssigem Amin in Wasser/Aceton zu messen (Tab. 4).

Tabelle 4 RG-Konstanten der Solvolyse von Carbonsäurechloriden (ca. 40 mMol/l) mit zehnfachem Aminüberschuss in Wasser/Aceton ($f_{H_2O} = 0,333$)

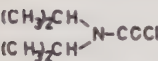
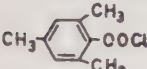
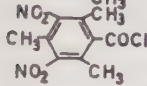
Säurechlorid	t°	$k_{H_2O} \cdot 10^4$ (sec^{-1})	$k_{Amin} \cdot 10^4$ (sec^{-1})				
			n-Butyl-	Trimethyl	Triäthyl	Pyridin	Collidin
<chem>CH3-COCl</chem>	-40	0.975	$>10^5$	ca.35000	7000	$>10^5$	39 ⁺)
<chem>(CH3)3C-COCl</chem>	-40	0.027	$>10^5$	770	1.2	6600	5.8 ⁺)
 -COCl	+20	0.35	0.35			0.38	
 -CCl	+20	13.0	13.0			12.0	
 -COCl	-40	0.0047 ⁺⁺)	$>10^5$	$>10^5$	ca.35000	$>10^5$	30 ⁺)
 -COCl	-40	1.22	14 ⁺)	1.2	1.2 ⁺)	1.79	1.1 ⁺)
 -COCl	+20	0.056	ca.20000	25 ⁺)	7 ⁺)	93 ⁺)	0.17 ⁺)

Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Aminolyse-Konstanten im Vergleich zu den entsprechenden Hydrolyse-Werten. Man sieht, dass auch tertiäre Amine teilweise die Solvolyse von Säurechloriden erheblich beschleunigen. Obgleich konduktometrisch eine Unterscheidung zwischen einer Katalyse über die durch die Base freigesetzten OH^- -Ionen und einer Acylierung auch der tertiären Amine nicht möglich ist, kann man die Reaktivitätsfolge Pyridin, Trimethylamin, Triäthylamin, Collidin kaum anders als durch Bildung von Acylammoniumsalzen^{1,24} deuten. Hierfür sprechen auch die Ergebnisse, die in Abschn. 1.42 diskutiert werden. Acetylchlorid, Pivaloylchlorid, 2,4,6-Tri-methyl-3,5-dinitro-benzoylchlorid reagieren mit Aminen viel rascher als mit Wasser. Eine Unterscheidung, ob im Falle der Aminolyse ein AE - oder S_N2 -Mechanismus zutrifft, ist hier nicht möglich. Mesitylchlorid hingegen zeigt eine so ausgeprägte Neigung nach S_N1 zu hydrolysieren, dass nur n-Butylamin und in geringem Masse auch Pyridin nach S_N2 bzw. AE unter Erhöhung der RG konkurriert. Die Carbamylchloride reagieren im Einklang mit ihrer geringen

⁺) Es treten Abweichungen vom pseudomonomolekularen Verlauf auf (Daten = Mittelwerte).

⁺⁺) Extrapolierter Wert, s. Tab. 9

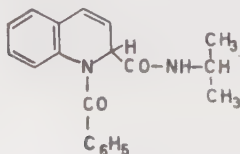
AE-Tendenz unter den gewählten Bedingungen überhaupt nicht mehr nach S_N2 oder AE ^{14b}.

1.42 Chemischer Nachweis von Acyl-ammonium-Ionen

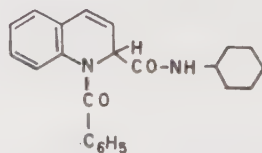
Es wurde versucht, für die im vorigen Abschnitt angenommene Bildung von Acyl-ammonium-Ionen einen präparativen Beweis zu erbringen. Dazu wurde Benzoylchlorid in Wasser/Aceton mit dem zehnfachen Überschuss an Pyridin versetzt, wobei die Leitfähigkeit in Sekundenbruchteilen auf einen hohen konstanten Wert anstieg (vgl. Tab. 4). Nach einer Wartezeit von zehn Minuten wurde überschüssiges Benzylamin zugegeben, was zu einer exothermen Reaktion führte. Die Reaktionsprodukte bestanden zu 34% aus Benzoesäure und zu 66% aus Benzoylbenzamid. (Bei einer Wartezeit von einer Sekunde entstanden 27% Benzoesäure und 73% Benzoylbenzamid.) Diese Ergebnisse können nur durch Bildung eines längere Zeit stabilen N-Benzoyl-pyridinium-Salzes mit acylierenden Eigenschaften gedeutet werden.

1.43 Aminoalkylierung von Isonitrilen und Wasser durch Acyl- und Alkyl-chinolinium-Salze

Für gewöhnlich reagieren Acyl-ammonium-Ionen durch Acylübertragung unter Freisetzung eines tertiärenamins. Die REISSERT-Reaktion ²⁵ stellt eine der wenigen Ausnahmen davon dar. Bei der REISSERT-Reaktion zeigt sich der Ammonium-Ionen-Charakter von Acyl-chinolinium-Salzen. Wegen der ausgeprägten Tendenz von Isonitrilen, mit Ammonium-Ionen und nucleophilen Reagenzien zu reagieren ²⁶, lag es nahe, Benzoyl-chinolinium-chlorid ²⁵, eines der am leichtesten zugänglichen Chinoliniumsalze, mit Isonitrilen und Wasser umzusetzen. Aus Benzoylchlorid, Chinolin, Isopropyl- resp. Cyclohexylisocyanid und Wasser liessen sich so Produkte erhalten, für die aufgrund der Bruttozusammensetzung, der Analogie zur REISSERT-Reaktion und im Hinblick auf die IR-Spektren die Konstitution XI bzw. XII vermutet wird. Die IR-Spektren von XI und XII weisen NH-Banden bei 3310 cm^{-1} , C=O-Banden bei 1645 und 1670 cm^{-1} , sowie Amid-II-Banden bei 1545 cm^{-1} auf; dies steht mit den angenommenen Konstitutionen XI und XII im Einklang.



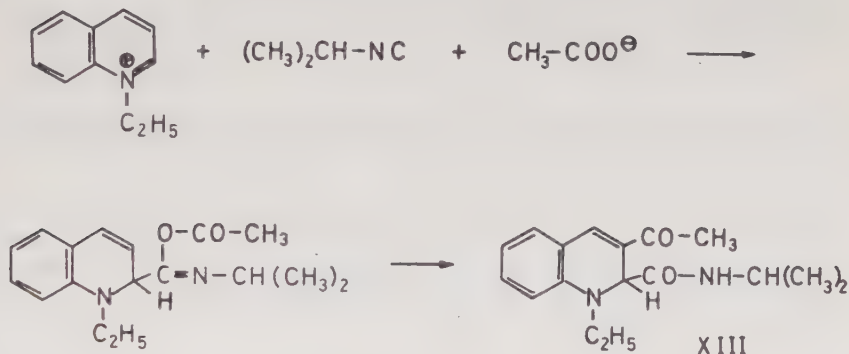
XI



XII

Alkyl-chinolinium-Salze reagieren mit Isonitrilen nur in Ausnahmefällen, und zwar in Gegenwart von Anionen, die bei der mit Umlagerung gekoppelten α -Addition von Ammonium-Ionen und Anionen an Isonitrile sich als besonders reaktiv erweisen. Aus Äthyl-chinolinium-bromid, Isopropylisocyanid und Natriumacetat entsteht gemäss Schema D beim Stehen in methanolisch-wässriger Lösung ein Produkt der möglichen Konstitution XIII:

Schema D



Für die Konstitution XIII spricht das IR-Spektrum dieser Verbindung; es weist eine NH-Bande bei 3300 cm^{-1} auf, ebenso vier Banden im Doppelbindungsgebiet bei 1595 , 1615 , 1635 und 1660 cm^{-1} , sowie eine Amid-II-Bande bei 1540 cm^{-1} . – Die Umsetzungen von Chinoliniums Salzen mit Isonitrilen und nucleophilen Agenzien und die Konstitution der aus solchen Umsetzungen entstehenden Produkte werden in unserem Arbeitskreis noch eingehend untersucht.

2. Solvolyse von Carbonsäure-imidchloriden

2.1 Die Reaktionsordnung

Orientierende Messungen zeigten, dass die Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden in wässrigem Aceton zu Säureamid und Chlorwasserstoff nur zu Beginn der Reaktion der ersten Ordnung folgt und sich mit fortschreitender Umsetzung mehr und mehr verlangsamt; die Abweichungen sind umso stärker, je höher die Konzentration an Imidchlorid in der Lösung ist. Andererseits ist die Anfangs-RG innerhalb eines nicht zu weiten Konzentrationsbereichs von der Konzentration annähernd unabhängig; daher kann die Anfangs-RG als Basis für RG-Vergleiche herangezogen werden. Die eingehende Auswertung des Konzen-

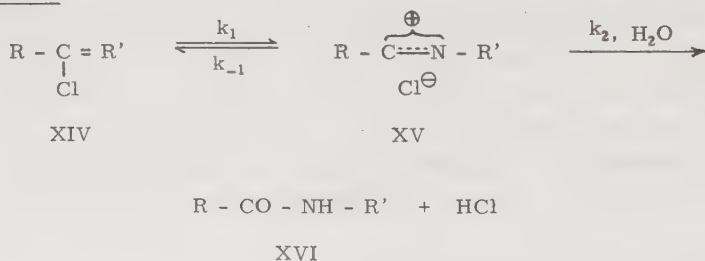
tration-Zeit-Diagramms zeigte, dass die RG-Abnahme die Folge einer Hemmung der Reaktion durch eines der Reaktionsprodukte sein müsse. Hierfür kommen das freigesetzte Proton, das Chlorid-Ion und das entstandene Säureamid in Frage. Um zu erfahren, welchem der Produkte der hemmende Einfluss zuzuschreiben ist, wurde die Reaktion unter Zusatz von äquimolekularen Mengen Chlorwasserstoff, Lithiumchlorid oder Perchlorsäure durchgeführt; die Ergebnisse zeigt Abb. 2. Da sowohl Zusätze von Chlorwasserstoff und Lithiumchlorid die Hydrolyse-RG stark erniedrigen, während Perchlorsäure die Reaktion nur wenig beeinflusst, darf man die hemmende Wirkung dem Chlorid-Ion zuschreiben. (Zugesetztes Säureamid beeinflusst die RG erwartungsgemäss nicht.)

2.2 Die Abhängigkeit der RG von der Konstitution der Carbonsäure-imidchloride

2.21 Diskussion des Mechanismus

Wie bereits oben (S. 2) diskutiert, erscheint für die Solvolyse von Carbonsäure-imidchloriden ein S_N1 -ähnlicher Mechanismus ²⁷ in einer u. a. von SWAIN und McLACHLAN ²⁸ für die Solvolyse von Tritylchlorid gefundenen Art wahrscheinlich, etwa nach Schema E.

Schema E



Dieser Reaktionsverlauf lässt sich durch die Gleichungen (8) - (10) beschreiben:

$$\frac{d c_{\text{XIV}}}{d t} = -k_1 \cdot c_{\text{XIV}} + k_{-1} \cdot c_{\text{XV}} (1 + k'_{-1} \cdot c_{\text{Cl}}); \quad (8)$$

$$\frac{d c_{\text{XV}}}{d t} = -\frac{d c_{\text{XIV}}}{d t} - k_2 \cdot c_{\text{XV}} \cdot c_{\text{S}} \quad (9)$$

$$\frac{d c_{\text{XVI}}}{d t} = k_2 \cdot c_{\text{XV}} \cdot c_{\text{S}} \quad (10)$$

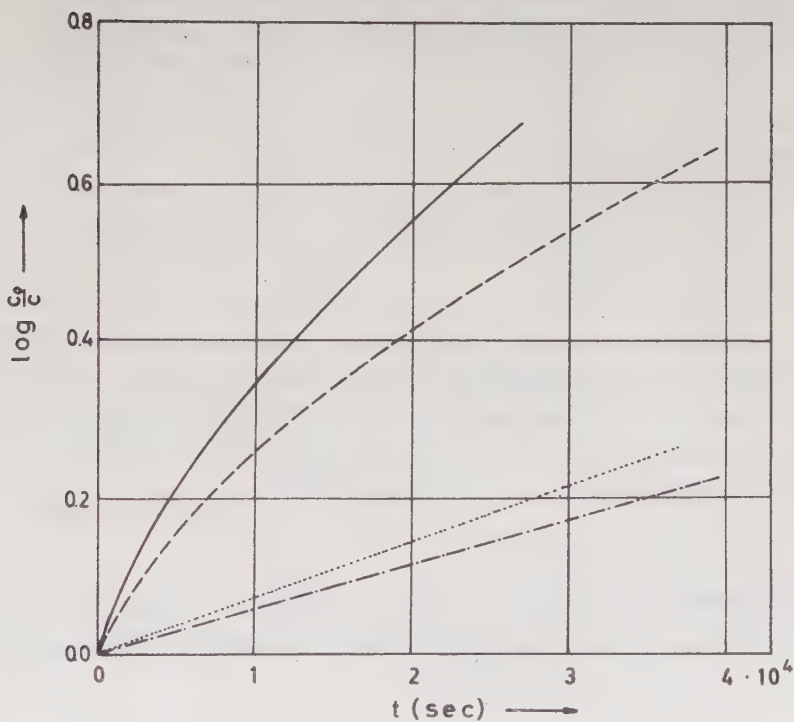


Abb. 2 Hydrolyse von 10 mMol Benzoesäure-4-nitro-phenyl-imidchlorid in Wasser/Aceton ($r_{\text{H}_2\text{O}} = 0,333$) bei 0°

- ohne Zusätze
- in Gegenwart von 10 mMol HCl
- - - " " " 10 mMol LiCl
- . - " " " 10 mMol HClO₄

Für Hydrolyse: $S = H_2O$

Durch $k_{-1}, Cl = k_{-1} \cdot k'_{-1}$ (s. Gl. (8)) wird die Reaktion zwischen XV und dem Cl^- -Ion berücksichtigt.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ erfolgt die Solvolyse pseudomonomolekular mit

$$k_{S,0} = \frac{k_1 \cdot k_{2,S}}{k_{-1}} \quad (11)$$

falls $k_{-1}, k_{2,S} \gg k_1$.

Ist $k_{-1} \gg k_1, k_{2,S}$, so gilt:

$$k_{S,0} = \frac{k_1 \cdot k_{2,S}}{k_{-1} + k_{2,S}} \quad (12)$$

Die Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden folgt sehr wahrscheinlich (12); allerdings lassen sich die kinetischen Ergebnisse auch durch (11) deuten. Für Umsetzungen von Carbonsäure-imidchloriden mit besonders reaktiven nucleophilen Partnern (s.u.) ist dagegen $k_{2,S} \gg k_1, k_{-1}$, und die Reaktion folgt der ersten Ordnung mit $k_{2,S} = k_1$ (13); (S_N 1-Grenzfall) ¹⁵.

2.22 Reaktionskinetische Daten

Die RG-Daten für die Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden wurden konduktometrisch analog den Carbonsäure-chloriden bestimmt. Tabelle 5 gibt eine Übersicht über Anfangs-RG-Daten.

2.23 Deutung des Einflusses der Konstitution auf die Hydrolyse-RG

Die aus Tabelle 5 zu entnehmenden Zusammenhänge zwischen Hydrolyse-RG und Konstitution von Carbonsäure-imidchloriden bestätigen den angenommenen Mechanismus. Während elektronenspendende Gruppen durch induktive oder mesomere Effekte die Hydrolyse-RG erhöhen, wird sie durch elektronenanziehende Substituenten herabgesetzt. Sterische Faktoren beeinflussen je nach der Konstitution die RG verschieden (s.u.).

Die Reaktionsträgheit der Isonitrilchloride (Tab. 5, Nr. 1, 2) erklärt sich aus der geringen Neigung zur Ausbildung eines Nitrilium-Ions als Folge des induktiven Effekts der beiden Chlor-Atome.

Sperrige Gruppen können sich bei der Solvolyse von Carbonsäure-imidchloriden einerseits reaktionsbeschleunigend auswirken, da der mit der Ionisierung verbundene Übergang zweier sp^2 -Zentren in sp -Zentren die F- und B-Spannung ^{21 b, 29} der Ausgangsverbindung herabsetzt. Andererseits können raumbeanspruchende Gruppen gleichzeitig die RG durch Erschwerung der Solvation herabsetzen. Wahrscheinlich ist die (im Vergleich zu n-Butyl-isonitrilchlorid)

Tabelle 5 Anfangs-RG-Daten der Hydrolyse von Carbonsäure- imidchloriden (ca. 5-10 mmol/l) in Wasser/Aceton ($f_{\text{H}_2\text{O}} = 0.333$) bei -20° (bzw. -50°)

Nr.	Imidchlorid	$k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (sec)}$
<u>Isonitrilchloride</u>			
1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-N=CCl}_2$	0.000 18 +)	$3.8 \cdot 10^7$ +)
2	$(\text{CH}_3)_3\text{C-N=C Cl}_2$	0.070	$9.9 \cdot 10^4$
<u>Aliphatische Carbonsäure- alkyl-imidchloride ++)</u>			
3	$\text{CH}_3\text{-C(Cl)=N-}$  (-50°)	8 800	$7.9 \cdot 10^{-1}$
4	$\text{Cl}_3\text{C-C(Cl)=N-}$ 	0.000003 +)	$2.3 \cdot 10^9$
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C(Cl)=N-}$  (-50°)	8 000	$8.7 \cdot 10^{-1}$
6	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-C(Cl)=N-}$  (-50°)	6 300	$1.1 \cdot 10^0$
7	$(\text{CH}_3)_3\text{C-C(Cl)=N-}$  (-50°)	3 200	$2.1 \cdot 10^0$
<u>Alkyl- imidchloride aromatischer Carbonsäuren ++)</u>			
8	 -C(Cl)=N-CH_3	255	$2.7 \cdot 10^1$
9	 $\text{-C(Cl)=N-C}_2\text{H}_5$	287	$2.4 \cdot 10^1$
10	 $\text{-C(Cl)=N-CH(CH}_3)_2$	330	$2.1 \cdot 10^1$
11	 $\text{-C(Cl)=N-(CH}_2)_3\text{CH}_3$	400	$1.7 \cdot 10^1$
12	 $\text{-C(Cl)=N-C(CH}_3)_3$	550	$1.3 \cdot 10^1$
13	 -C(Cl)=N- 	420	$1.6 \cdot 10^1$
14	 -C(Cl)=N-CH_2 	28	$2.5 \cdot 10^2$

+) Extrapolierter Wert, s. Abschn. 5.33, Tab. 9

++) Nr. 8-13 zeigen keine Abweichungen vom pseudomonomolekularen Verlauf.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	Imidchlorid	$k_{H_2O} \cdot 10^4 (sec^{-1})$	$t_{1/2} (sec)$
15		28	$2.5 \cdot 10^2$
16		1.1	$6.3 \cdot 10^3$
<u>Aryl- imidchloride aromatischer Carbonsäuren</u>			
17		3.8	$1.8 \cdot 10^3$
18		0.18	$3.9 \cdot 10^4$
19		25	$2.8 \cdot 10^2$
20		9.6	$7.2 \cdot 10^2$
21		0.000 065 +)	$1.1 \cdot 10^8 +)$
22		200	$3.5 \cdot 10^1$
23		0.46	$1.5 \cdot 10^4$
24		0.0024 +)	$2.9 \cdot 10^6 +)$
25		37	$1.9 \cdot 10^1$
26		1 100	$6.3 \cdot 10^0$
<u>Cyanurchlorid</u>			
27	$C_3N_3Cl_3$ (1. Stufe)	0.017 +)	$4.1 \cdot 10^5 +)$

+) extrapolierte Wert, s. Abschn. 5.33, Tab. 9

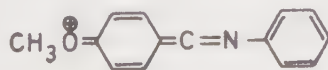
relativ hohe Hydrolyse-RG des tert. -Butyl-isonitrilchlorids darauf zurückzuführen, dass die RG-erhöhende Wirkung der B- und F-Spannung der N-tert. -Butylgruppe die Behinderung der Solvatation überwiegt.

In der Reihe der Cyclohexyl-imidchloride von Essig-, Propion-, iso-Butter- und Pivalinsäure (Tab. 5, Nr. 3, 5-7) nimmt die Hydrolyse-RG mit steigender Grösse des Acylrestes ab. In diesem Falle ist anzunehmen, dass die sterische Hinderung (vgl. Tab. 5, Nr. 6, 7) der Solvatation³⁰ des Ionenpaares XV den RG-erhöhenden Einfluss der B- und F-Spannung überwiegt.

Bemerkenswert ist die ausserordentliche Stabilität des Trichloressigsäure-cyclohexyl-imidchlorids (Tab. 5, Nr. 4) (bei +30° ergibt sich eine Halbwertszeit von ca. 1400 Stdn.), was dem induktiven Effekt der drei Chloratome zuzuschreiben ist. Dass zugesetzte Amine die Hydrolyse-RG nicht beeinflussen (vgl. Abschnitt 2.4; Tab. 6), weist auf die entscheidende Rolle des Ionisierungsschrittes hin und zeigt ferner, dass selbst Trichloressigsäure-Derivate keine Tendenz zur AE- oder S_N2-Hydrolyse zeigen. Diese Unfähigkeit der Imidchloride, nach AE- oder S_N2 zu reagieren, zeigt sich besonders auffallend bei Verbindungen, die aus sterischen oder Ringspannungsgründen nicht nach S_N1 reagieren können und daher gegen nucleophile Angriffe weitgehend stabil sind. Ein Beispiel hierfür ist 2-Chlor-Δ1-Pyrrolin, das sich aus Wasser/Aceton umkristallisieren lässt und selbst gegen Alkali beständig ist³¹.

Die Alkylimidchloride aromatischer Carbonsäuren (Tab. 5, Nr. 8-16) werden von Wasser langsamer angegriffen als die entsprechenden Derivate aliphatischer Carbonsäuren. Die induktiven und mesomeren Effekte der aromatischen Ringe sind dafür verantwortlich.

Eine weitere Abnahme der Hydrolyse-RG beobachtet man bei den Aryl-imidchloriden aromatischer Carbonsäuren (Tab. 5, Nr. 17-26). Hier äussert sich der induktive Effekt der elektronenanziehenden Benzolringe sehr deutlich. Da Mesomerie sich gleichsinnig auf die Energieniveaus von Ausgangs- und Übergangszustand auswirkt, sind nur in wenigen Fällen klare Aussagen über den Einfluss mesomerer Effekte möglich. Dies trifft z. B. zu, wenn ortho- oder para-ständige Substituenten mit ausgeprägter Resonanzfähigkeit, wie Nitro- oder Methoxygruppen vorhanden sind. So erklärt sich die Reaktionsträgheit der Imidchloride der Nr. 18, 21, 23, 24, in Tab. 5. Die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Methoxygruppe in p-Methoxy-benzoesäure-phenyl-imidchlorid (Nr. 25) basiert auf der Möglichkeit der Resonanz gemäss XVII:



XVII

Die hohe RG von Mesitylencarbonsäure-phenyl-imidchlorid (Tab. 5, Nr. 26) lässt sich analog Mesitoylchlorid durch den Einfluss der Methylgruppen deuten.

Cyanurchlorid hydrolysiert nicht nach dem besprochenen Mechanismus, sondern sicherlich durch nucleophile aromatische Substitution mit additivem Chemismus³². Auch ist die Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrolyse-RG von Cyanurchlorid relativ gering (vgl. Abschn. 2.3, Abb. 3). Die RG der zweiten und dritten Stufe beträgt rund ein Drittel der RG der ersten Stufe.

2.3 Die Abhängigkeit der Hydrolyse-RG von der Zusammensetzung des Lösungsmittels

Die Hydrolyse-RG von Carbonsäure-imidchloriden hängt, wie Abb. 3 veranschaulicht, sehr stark vom Wassergehalt des Lösungsmittels ab. Hier fällt besonders ins Auge, dass der Lösungsmiteleinfluss in allen untersuchten Fällen (ausser Cyanurchlorid, s. o.) auch in quantitativer Hinsicht bemerkenswert gleichartig ist. Dies beweist wiederum die Einheitlichkeit des Mechanismus. Die Steigungen der Geraden sind ziemlich gleich der von Chlorameisensäure-diisopropylamid (vgl. Abschn. 1.3, Abb. 1), für das ebenfalls ein ionischer (S_N1 -) Mechanismus angenommen wird.

2.4 Solvolyse von Carbonsäure-imidchloriden in Gegenwart von Aminen

Um die Annahme eines ionischen Mechanismus für die Solvolyse von Carbonsäure-imidchloriden weiter zu untermauern, untersuchten wir auch die Aminolyse einiger Imidchloride, worüber Tabelle 6 Auskunft gibt. Daraus geht hervor, dass der Zusatz von überschüssigem Ammoniak, n-Butylamin, Piperidin, Triäthylamin und Pyridin zu wässrigem Aceton in fast allen Fällen die Freisetzung des Chlorid-Ions beschleunigt. Dabei verringern sich auch die Abweichungen vom pseudomonomolekularen Verlauf der Reaktion (vgl. Abschn. 2.1, Abb. 2). Dies wird gedeutet durch einen nucleophilen Angriff des Amins auf das intermediär gebildete Nitrilium-Ion. Weiter kamen wir zu der Ansicht, dass bei Zusatz einer ausreichenden Konzentration eines genügend reaktiven Amins die Ionisierungsstufe allein RG-bestimmend wird (S_N1 -Grenzfall). D. h., die bei Umsetzungen mit Aminen erreichbare obere Grenze der pseudomonomolekularen RG-Konstanten k_{Amin} nähert sich dem Wert von k_1 (Gleichung (8) - (10)). In klarer Weise konnte das an den Beispielen von Benzoesäure- und p-Nitro-benzoesäure-phenyl-imid-

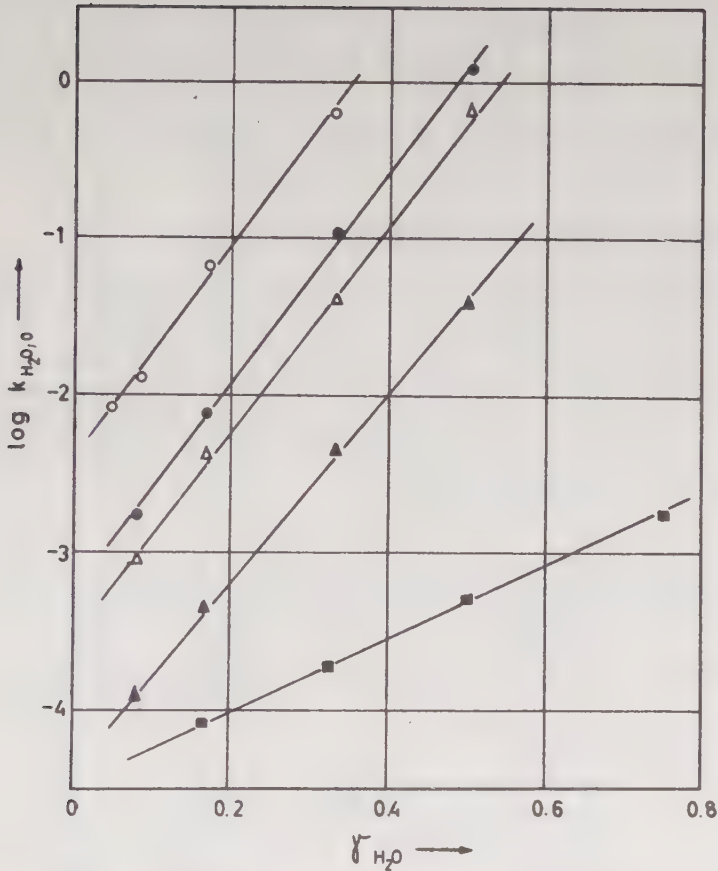


Abb. 3 Hydrolyse-RG von Carbonsäure-imidchloriden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung von Wasser/Aceton-Gemischen

- $(CH_3)_2CH-ClCl=N$  (-50°)
- △—△—  $-C(Cl)=N$  (-20°)
-  $-C(Cl)=N$  (-20°)
- ▲—▲—  $-C(Cl)=N$  (-20°) (hier wurde $\log k_{H_2O,0} + 2$ gegen γ_{H_2O} aufgetragen)
- Cyanurchlorid (1. Stufe) (+20°)

chlorid gezeigt werden, wo eine Verdoppelung der Ammoniak-Konzentration (von 10- auf 20fachen Überschuss) die RG praktisch nicht beeinflusst, da sie bereits die Grenz-RG darstellt. - Je langsamer der Ionisierungsschritt erfolgt, desto leichter kann der Grenzfall verwirklicht werden. Trichloressigsäure-cyclohexyl-imidchlorid solvolysiert bereits in wässrigem Aceton mit der Grenz-RG, da keines der zugesetzten Amine die Reaktion beschleunigt (Tab.6).

2.5 Solvolyse von Tritylchlorid in Gegenwart von Aminen

Da zwischen der Solvolyse von Tritylchlorid ²⁸ und Carbonsäure-imidchloriden enge Zusammenhänge bestehen, und die vorliegende (s. o.) Messmethode die Bestimmung von RG-Daten gestattet, die die Messwerte von SWAIN und McLACHLAN ²⁸ ergänzen, wurde die Solvolyse von Tritylchlorid in Gegenwart von Aminen analog der Solvolyse von Imidchloriden gemessen. Wie erwartet, liess sich auch die von SWAIN und McLACHLAN indirekt aufgezeigte Solvolyse-Grenz-RG ($k_S = k_1$) direkt nachweisen (s. Tab. 7).

Tabelle 7 Anfangs-RG-Daten der Solvolyse von Tritylchlorid (25 mMol/l) ohne Zusätze und in Gegenwart von überschüssigem Amin bei -40°

Lösungsmittel	γ_{H_2O}	Amin	Amin-konzentr. (mMol/l)	$k_{Amin} \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)
Wasser/Aceton	0.333	---	---	14
	0.333	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -NH ₂	250	30
	0.333	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -NH ₂	750	69
	0.333	NH ₃	250	160
	0.333	NH ₃	750	160
	0.100	---	---	0.68
	0.100	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -NH ₂	250	3.7
	0.100	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -NH ₂	750	3.8
Methanol, wasserfrei	---	---	---	2360
	---	NH ₃	2500	2380

In Wasser/Aceton ($\gamma_{H_2O} = 0.333$) wird die Grenz-RG erst mit Ammoniak als nucleophilem Partner erreicht. Der beträchtliche Reaktivitätsunterschied von Ammoniak und n-Butylamin beruht wahrscheinlich darauf, dass n-Butylamin das recht sperrig substituierte Carbonium-Ion infolge der Raumbeanspruchung der n-Butyl-Gruppe nicht mehr ungehindert erreichen kann. Daher verläuft die

Tabelle 6 RG-Konstanten der Solvolyse von Carbonsäure-imidchloriden (ca. 40 mMol/l) in Wasser/Aceton ($\chi_{H_2O} = 0.333$) in Gegenwart von zehnfachem Aminüberschuss

Imidchlorid	t°	$k_{H_2O} \cdot 10^4$ (sec^{-1})	Ammoniak	k_{Amin} n-Butyl-	Piperidin	Triäthyl-	Pyridin
					$\cdot 10^4$ (sec^{-1})		
$(CH_3)_2CH-CCl=N-$ 	-50	8000		>50 000	>50 000	ca. 50 000	>50 000
$Cl_3C-C(Cl)=N-$ 	+40	0.004		0.004	0.004	0.004	0.004
$CH_3(CH_2)_5N=CCl_2$	+20	0.018		0.200		0.047	0.12
 -C(Cl)=N- 	-20	420		>50 000	>50 000	3500	>50 000
 -C(Cl)=N- 	-20	3.8	490 (500)+	285	450	86	140
 -C(Cl)=N- 	-20	0.46	5.1 (4.9)+	2.4	3.6	2.3	3.3
 -C(Cl)=N- 	-20	1100		>50 000	>50 000	6400	>50 000

+) bei $c_{NH_3} = 0.80$ mMol/l

Solvolyse nicht genügend rasch gegenüber der Rekombination des Trityl-Kations mit dem Chlorid-Ion. Der Grund dafür, dass mit n-Butylamin in Wasser/Aceton ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.100$) im Gegensatz dazu die Grenz-RG doch erreicht wird, ist nicht bekannt.

In Methanol findet die Reaktion zwischen dem Tritylchlorid-Ionenpaar mit dem Solvens bereits mit der Grenz-RG statt, wie aus der Tatsache hervorgeht, dass Ammoniak die Reaktion nicht mehr beschleunigt.

EXPERIMENTELLER TEIL

3. Darstellung der Ausgangsmaterialien

3.1 Lösungsmittel

Für die RG-Messungen wurden Wasser/Aceton-Gemische der jeweils angegebenen Zusammensetzung verwendet. Wasser wurde aus einer Quarzapparatur doppelt destilliert. Die Reinigung des Acetons erfolgte durch zweifache fraktionierte Destillation über eine 90-cm Füllkörperkolonne erst unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, dann von Natronlauge. Dadurch konnten Verunreinigungen und Feuchtigkeit weitgehend entfernt werden. Der Widerstand der für RG-Messungen benützten Wasser/Aceton-Gemische lag bei 2...4 MOhm bei -20° .

3.2 Carbonsäure-halogenide

3.21 Carbonsäurechloride wurden, soweit sie nicht vorhanden waren, aus den entsprechenden Carbonsäuren durch Umsetzen mit Thionylchlorid, Phosphor-pentachlorid oder Benzoylchlorid ³³ dargestellt. Die für RG-Messungen erforderliche Reinheit der Carbonsäurechloride wurde durch fraktionierte Destillation bzw. Umkristallisation erreicht.

Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:

3.22 Acetylfluorid ³⁴,

3.23 Acetylbromid ³⁵,

3.24 Acetyljodid ³⁶

3.25 Benzoylbromid ³⁷.

3.3 Chlorameisensäure-Derivate

3.31 Chlorameisensäure-piperidid wurde durch Umsetzen von Piperidin mit Phosgen nach Lit. ³⁸ dargestellt.

3.32 Chlorameisensäure-diisopropylamid wurde analog Lit. ³⁸ dargestellt:

10,9 g (0,11 Mol) Phosgen werden bei -50° in 30 ccm Äther gelöst. Eine Lösung von 8,91 g (0,10 Mol) trockenem Diisopropylamin in 30 ccm Äther wird unter Rühren zugetropft, wobei sich etwas Amin-Hydrochlorid abscheidet. Nach Erwärmung auf $+20^{\circ}$ und Filtrieren wird der Äther abdestilliert und das in fast quantitativer Ausbeute zurückbleibende Rohprodukt im Ölpumpenvakuum destilliert. Das ölige Destillat erstarrt zu farblosen Prismen vom Schmp. $61-62^{\circ}$, Sdp. $65-67^{\circ}/1$ Torr.

Analyse

$C_7H_{14}NOCl$	49.8 mg Substanz, 3.09 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. ($F = 0.985$)
(163.6)	Ber. Cl 21.67
	Gef. Cl 21.67

(Die Chloridbestimmungen wurden durch potentiometrische Titration mit n/10-Silbernitrat-Lösung unter Verwendung eines Metrohm-Potentiografen durchgeführt.)

3.4 Carbonsäure-imidchloride

3.41 Isonitrilchloride wurden nach Literaturvorschrift ³⁹ dargestellt.

3.42 Cyclohexyl-imidchloride aliphatischer Carbonsäuren lassen sich nicht durch Umsetzen der entspr. Säureamide mit Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid, wohl aber unter Verwendung von Phosgen darstellen.

3.421 Essigsäure-cyclohexyl-imidchlorid

7.05 g (50.0 mMol) Essigsäure-cyclohexylamid werden in 150 ccm absolutem, thiophenfreiem Benzol gelöst. Unter Eiskühlung werden 5.45 g (55.0 mMol) Phosgen eingeleitet. Man lässt etwa 1 Stde. bei ca. 20° stehen und kocht dann unter Rückfluss. Es scheidet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag ab, der sich nach eintägigem Erwärmen grösstenteils wieder auflöst. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und aufdestilliert. Nach einem Vorlauf von ca. 3.5 g bei 39-46°/0.04 Torr geht die Hauptfraktion zwischen 45-46°/0.04 Torr über. Die Ausbeute beträgt 5.45 g (= 68% d. Th.). Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an feuchter Luft und beim Erwärmen über ca. 80° zersetzt. Es wird unter trockenem Stickstoff in Ampullen eingeschmolzen und bei etwa -70° aufbewahrt. Bei längerem Stehen unter Luftabschluss bei ca. 20° scheidet sich wie bei den höheren Homologen ein schwach gefärbter Festkörper, vermutlich ein Kondensationsprodukt, ab.

Analyse

(I 2)	3.390 mg Substanz, 7.486 mg CO_2 , 2.730 mg H_2O ;
	7.195 mg Substanz, 0.574 ccm N_2 , 28°, 727 Torr;
	83.0 mg Substanz, 5.24 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg., ($F = 0.986$)
$C_8H_{14}NCl$	Ber. C 60.18 H 9.01 N 9.06 Cl 22.21
(159.7)	Gef. C 60.26 H 8.84 N 8.77 Cl 22.08

Charakteristische IR-Banden; 921, 1705 cm^{-1} .

3.422 Trichloressigsäure-cyclohexyl-imidchlorid wird aus Trichloressigsäure-cyclohexylamid durch Umsetzen mit Phosphorpentachlorid erhalten ⁴⁰.

Sdp. 129-131°/12 Torr. Ausbeute 64% d. Th.

Analyse

(I 13) 8.926 mg Substanz, 0.413 ccm N₂, 26°, 728 Torr;
92.7 mg Substanz, 14.04 ccm n/10 AgNO₃-Lsg. (F = 0.988)

C₈H₁₁NCl₄ Ber. N 5.33 Cl 53.92
(263.0) Gef. N 5.28 Cl 53.06

Charakteristische IR-Banden: 961, 1670, 1688 cm⁻¹.

3.423 Propionsäure-cyclohexyl-imidchlorid wird analog Vorschrift 3.421 dargestellt. Aus 7.55 g (50.0 mMol) Propionsäure-cyclohexylamid und 5.45 g (55.0 mMol) Phosgen erhält man 5.73 g (= 66% d. Th.) der farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 43-44°/0.02 Torr.

Analyse

(I 3) 67.5 mg Substanz, 3.93 ccm n/10 AgNO₃-Lsg. (F = 0.985)

C₉H₁₆NCl Ber. Cl 20.41
(173.7) Gef. Cl 20.33

3.424 2-Methyl-propionsäure-cyclohexyl-imidchlorid wird analog Vorschrift 3.421 dargestellt. Man erhält aus 8.44 g (50.0 mMol) Isobuttersäure-cyclohexylamid und 5.45 g (55.0 mMol) Phosgen 6.29 g (= 67% d. Th.) der farblosen Flüssigkeit von Sdp. 40-41°/0.01 Torr.

Analyse

(I 4) 4.243 mg Substanz, 0.295 ccm N₂, 28°, 728 Torr
55.0 mg Substanz, 3.00 ccm n/10 AgNO₃-Lsg. (F = 0.985)

C₁₀H₁₈NCl Ber. N 7.46 Cl 18.89
(187.7) Gef. N 7.55 Cl 19.05

Charakterist. IR-Banden: 940, 1710 cm⁻¹.

3.425 2,2-Dimethyl-propionsäure-cyclohexyl-imidchlorid wird analog Lit. ⁴¹ dargestellt. Aus 9.18 g (50.0 mMol) Pivalinsäure-cyclohexylamid erhält man durch Umsetzen mit Thionylchlorid nach zweimaliger Destillation des Rohprodukts 3.91 g (= 39% d. Th.) der farblosen Flüssigkeit von Sdp. 104-106°/20 Torr.

Analyse

56,5 mg Substanz, 2,84 ccm n/10 AgNO₃-Lsg. (F = 0,985)

C ₁₁ H ₂₀ NCl	Ber. Cl 17,57
(201,8)	Gef. Cl 17,56

3.43 Alkyl-imidchloride aromatischer Carbonsäuren

Die Imidchloride werden aus den entsprechenden Carbonsäure-amiden durch Umsetzen mit überschüssigem Thionylchlorid ⁴² oder einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid ⁴³ dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Destillation bzw. Umfällen aus Benzol/Petroläther (Sdp. 40-80°). Die Reaktionsprodukte sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und bei höherer Temperatur zersetzlich (70-120°), wobei sie in Benzonitril und Alkylchlorid zerfallen ⁴⁴. Sie werden unter trockenem Stickstoff in Ampullen eingeschmolzen und über Trockeneis aufbewahrt.

3.431 Benzoessäure-methyl-imidchlorid. Aus 6,25 g (50,0 mMol) Benzoessäure-methylamid erhält man durch Umsetzen mit Thionylchlorid ⁴² und Destillation 5,16 g (67% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 46-47°/2 Torr.

Analyse

91,35 mg Substanz, 5,79 ccm n/10 AgNO₃-Lsg. (F = 1,025)

C ₈ H ₈ NCl	Ber. Cl 23,08
(153,6)	Gef. Cl 23,03

3.432 Benzoessäure-äthyl-imidchlorid. Durch Umsetzen von 7,45 g (50,0 mMol) Benzoessäure-äthylamid mit Thionylchlorid ⁴² und Destillation erhält man 6,25 g (75% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit, die bei 47-48°/2 Torr siedet.

Analyse

102,47 mg Substanz, 5,99 ccm n/10 AgNO₃-Lsg. (F = 1,025)

C ₉ H ₁₀ NCl	Ber. Cl 21,15
(167,6)	Gef. Cl 21,24

3.433 Benzoessäure-isopropyl-imidchlorid. 8,16 g (50,0 mMol) Benzoessäure-isopropylamid ergeben durch Umsetzen mit Thionylchlorid ⁴² und Destillation 6,74 g (74% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit von Sdp. 52-53°/2 Torr.

Analyse

105 mg Substanz, 5,67 ccm n/10 AgNO₃-Lsg. (F = 1,025)

C ₁₀ H ₁₂ NCl	Ber. Cl 19,52
(181,7)	Gef. Cl 19,53

3.434 Benzoessäure-n-butyl-imidchlorid. Aus 8.86 g (50.0 mMol) Benzoessäure-n-butylamid erhält man durch Umsetzen mit Thionylchlorid ⁴² 7.95 g (81% d. Th.) der bei 85-86°/2 Torr siedenden, farblosen Flüssigkeit.

Analyse

$C_{11}H_{14}NCl$	105.25 mg Substanz, 5.23 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. (F = 1.025)
(195.7)	Ber. Cl 18.12
	Gef. Cl 18.06

3.435 Benzoessäure-tert.-butyl-imidchlorid konnte infolge seiner Zersetzlichkeit analog Lit. ⁴² trotz schonender Bedingungen nur im Gemisch mit Benzonitril erhalten werden; es wurde ohne Reinigung für reaktionskinetische Messungen verwendet.

3.436 Benzoessäure-cyclohexyl-imidchlorid. 2.03 g (10.0 mMol) Benzoessäure-cyclohexylamid ergeben durch Umsetzen mit Thionylchlorid ⁴² 1.91 g (86% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit von Sdp. 110-112°/2 Torr, die zu Prismen vom Schmp. 66-67° erstarrt.

Analyse

$C_{13}H_{16}NCl$	38.8 mg Substanz, 1.80 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. (F = 0.985)
(221.7)	Ber. Cl 15.99
	Gef. Cl 16.20

3.437 Benzoessäure-benzyl-imidchlorid. Man erhält aus 2.11 g (10.0 mMol) Benzoessäure-benzylamid durch Umsetzen mit Thionylchlorid ⁴² und Destillation 1.93 g (84% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit von Sdp. 128-130°/1 Torr.

Analyse

$C_{14}H_{12}NCl$	129.34 mg Substanz, 5.44 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. (F = 1.025)
(229.7)	Ber. Cl 15.43
	Gef. Cl 15.29

3.438 4-Nitro-benzoessäure-cyclohexyl-imidchlorid. Die bei der Umsetzung von 2.48 g (10.0 mMol) p-Nitro-benzoessäure-cyclohexylamid mit Thionylchlorid ⁴² entstehende helle Kristallmasse wird aus Benzol/Petroläther (s. o.) umkristallisiert, wobei wegen der Zersetzlichkeit des Produkts nicht über 50° erwärmt wird. Man erhält 1.23 g (46% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 40-42°. - Auch die Methode der Umsetzung des Amids mit Phosphorpentachlorid analog Lit. ⁴² führt zu guten Ausbeuten.

Analyse

$C_{13}H_{15}N_2O_2Cl$ 24.88 mg Substanz, 0.91 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. ($F = 1.025$)
(266.7)
Ber. Cl 13.29
Gef. Cl 13.29

3.439 3,5-Dinitro-benzoesäure-cyclohexyl-imidchlorid. Man setzt 2.93 g (10.0 mMol) 3,5-Dinitro-benzoesäure-cyclohexylamid mit 2.08 g (10.0 mMol) Phosphorpentachlorid analog Lit. ⁴³ um. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (s.o.) erhält man 2.07 g (66% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 86-87°.

Analyse

$C_{13}H_{14}N_3O_4Cl$ 28.39 mg Substanz, 0.87 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. ($F = 1.025$)
(311.7)
Ber. Cl 11.37
Gef. Cl 11.14

3.44 Aryl-imidchloride aromatischer Carbonsäuren

Die Darstellung und Reinigung der Produkte erfolgte, wie in Abschn. 3.43 angegeben. Sie sind feuchtigkeitsempfindlich, jedoch thermisch bis über 300° stabil, was häufig Reinigung durch Destillation ermöglicht.

3.441 Benzoessäure-phenyl-imidchlorid ⁴²

3.442 Benzoessäure-4-nitro-phenyl-imidchlorid. Aus 2.42 g (10.0 mMol) Benzoesäure-p-nitranilid und 2.08 g (10.0 mMol) Phosphorpentachlorid erhält man analog Lit. ⁴³ nach Umkristallisieren 2.42 g (93% d. Th.) nahezu farblose Kristalle vom Schmp. 118-120°. Sdp. 175-176°/1 Torr.

Analyse

$C_{13}H_9N_2O_2Cl$ 64.14 mg Substanz, 2.30 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. ($F = 1.025$)
(260.7)
Ber. Cl 13.60
Gef. Cl 13.54

3.443 Benzoessäure-4-methoxy-phenyl-imidchlorid. 2.27 g (10.0 mMol) Benzoesäure-p-anisidid ergeben durch Umsetzung mit Thionylchlorid analog Lit. ⁴² und Destillation 2.16 g (88% d. Th.) einer gelben Flüssigkeit vom Sdp. 198-200°/20 Torr, die zu hellgelben Kristallen vom Schmp. 61-62° erstarrt.

Analyse

$C_{14}H_{12}NOCl$ 76.9 mg Substanz, 3.18 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. ($F = 0.980$)
(245.7)
Ber. Cl 14.43
Gef. Cl 14.38

3.444 Benzoessäure-2,6-dimethyl-phenyl-imidchlorid. Durch Umsetzen von 2.28 g (10.0 mMol) Benzoessäure-2,6-dimethylanilid mit Thionylchlorid nach Lit. ⁴² erhält man 2.17 g (89% d. Th.) einer gelben Flüssigkeit vom Sdp. 153-156°/1 Torr.

Analyse

$C_{15}H_{14}NCl$ 96.0 mg Substanz, 4.00 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. ($F = 0.985$)
(243.7)
Ber. Cl 14.55
Gef. Cl 14.55

3.445 Benzoessäure-2,4-dinitro-phenyl-imidchlorid. Durch Umsetzen von 2.88 g (10.0 mMol) Benzoessäure-2,4-dinitroanilid mit 2.08 g (10.0 mMol) Phosphor-pentachlorid analog Lit. ⁴³ erhält man nach Umkristallisieren 1.80 g (59% d. Th.) blassgelbe Kristalle vom Schmp. 122-124°.

Analyse

$C_{13}H_8N_2O_4Cl$ 31.70 mg Substanz, 0.98 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. ($F = 1.025$)
(305.7)
Ber. Cl 11.60
Gef. Cl 11.24

3.446 2-Methyl-benzoessäure-phenyl-imidchlorid. Aus 2.11 g (10.0 mMol) o-Methyl-benzanilid erhält man durch Umsetzen mit Thionylchlorid nach Lit. ⁴² und Destillation 1.89 g (82% d. Th.) einer schwach gelben Flüssigkeit vom Sdp. 141-144°/1 Torr, die zu fast farblosen Kristallen vom Schmp. 40-41° erstarrt.

Analyse

$C_{14}H_{12}NCl$ 65.4 mg Substanz, 2.83 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. ($F = 0.985$)
(229.7)
Ber. Cl 15.44
Gef. Cl 15.11

3.447 4-Nitro-benzoessäure-phenyl-imidchlorid. 2.42 g (10.0 mMol) p-Nitro-benzanilid und 2.08 g (10.0 mMol) Phosphor-pentachlorid ergeben durch Umsetzen analog Lit. ⁴³ nach Umkristallisieren 2.30 g (88% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 137-138°.

Analyse

$C_{13}H_9N_2O_2Cl$	56.24 mg Substanz, 2.08 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. (F = 1.025)
(260.7)	Ber. Cl 13.60
	Gef. Cl 13.44

3.448 4-Nitro-benzoesäure-4-nitro-phenyl-imidchlorid. Man setzt 2.87 g (10.0 mMol) p-Nitro-benzoesäure-p-nitranilid mit 2.08 g (10.0 mMol) Phosphor-pentachlorid analog Lit. ⁴³ um und erhält nach Umkristallisieren 2.74 g (90% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 132-134°.

Analyse

$C_{13}H_9N_3O_4Cl$	27.84 mg Substanz, 0.88 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. (F = 1.025)
(305.7)	Ber. Cl 11.62
	Gef. Cl 11.49

3.449 4-Methoxy-benzoesäure-phenyl-imidchlorid. Durch Umsetzen von 2.27 g (10.0 mMol) p-Anis-anilid mit Thionylchlorid nach Lit. ⁴² und Destillation erhält man 2.24 g (91% d. Th.) des farblosen Imidchlorids vom Sdp. 183-185°/3 Torr und Schmp. 73-76°.

Analyse

$C_{14}H_{12}NOCl$	42.4 mg Substanz, 1.78 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. (F = 0.980)
(245.7)	Ber. Cl 14.43
	Gef. Cl 14.59

3.44.10 2,4,6-Trimethyl-benzoesäure-phenyl-imidchlorid. Aus 2.39 g (10.0 mMol) Mesitoyl-anilid erhält man durch Umsetzen mit Thionylchlorid analog Lit. ⁴² 2.03 g (79% d. Th.) des nahezu farblosen Imidchlorids vom Sdp. 164-165°/1 Torr und Schmp. 60-62°.

Analyse

$C_{16}H_{16}NCl$	67.5 mg Substanz, 2.62 ccm n/10 $AgNO_3$ -Lsg. (F = 0.986)
(257.8)	Ber. Cl 13.75
	Gef. Cl 13.57

4 Acylierung mit Acyl-ammonium-salzen

4.1 Umsetzung von Benzoylchlorid mit Pyridin und Benzylamin

1,41 g (10,0 mMol) Benzoylchlorid werden bei ca. 20° unter Rühren in eine Lösung von 7,9 g (100 mMol) Pyridin in 70 ccm Wasser/Aceton ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,333$) rasch eingetragen. Nach 1 Sekunde (a) bzw. 10 Minuten (b) werden 10,7 g (100 mMol) Benzylamin zugegeben. Nach ca. 3 Minuten, wenn die Reaktionswärme abgeklungen ist, werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit wenig verd. Natronlauge gewaschen. Die wässrige Phase wird angesäuert, die ausfallende Benzoesäure gewogen und durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Die ätherische Lösung wird eingeeengt, der Rückstand ebenfalls gewogen und aus Benzol/Petroläther umgefällt. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum beweisen die Identität mit Benzoesäure-benzylamid.

Ergebnisse

a) Wartezeit 1 sec; es entstehen

325 mg Benzoesäure = 2,67 mMol (27%);

1530 mg Benzoesäure-benzylamid = 7,26 mMol (73%);

b) Wartezeit 10 min; es entstehen

420 mg Benzoesäure = 3,44 mMol (34%);

1400 mg Benzoesäure-benzylamid = 6,62 mMol (66%).

4.2 Aminoalkylierung von Isocyaniden und Wasser durch Acyl- und Alkyl-ammonium-salze

4.2.1 Umsetzung von Chinolin mit Benzoylchlorid und Isopropyl-isocyanid in wässrigem Medium

Man löst 6,45 g (50,0 mMol) Chinolin und 1,41 g (25,0 mMol) Isopropyl-isocyanid in einem Gemisch von 30 ccm Wasser und 150 ccm Aceton. Unter Rühren werden 3,52 g (25,0 mMol) Benzoylchlorid zugetropft, wobei Erwärmung und Gelbfärbung eintritt. Man lässt einige Tage stehen, bis der Geruch nach Isocyanid verschwunden ist, engt i. Vak. ein, nimmt in Benzol auf und wäscht mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge aus. Das Benzol wird abdestilliert, wobei ein Teil des Reaktionsprodukts auskristallisiert; nach mehreren Tagen ist die Kristallisation weiter fortgeschritten. Man filtriert ab und kristallisiert das Produkt aus Benzol/Petroläther um, wobei man 0,83 g (10% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 206-208° erhält. - Die Ausbeute lässt sich etwa verdreifachen, wenn man das ölige Filtrat animpft und ca. vier Wochen bei 20° stehen lässt.

Analyse

(R 021)	3,330 mg Substanz, 9,077 mg CO ₂ , 1,897 mg H ₂ O
	2,711 mg Substanz, 0,220 ccm N ₂ , 28°, 720 Torr
C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (320,4)	Ber. C 74,97 H 6,29 N 8,74
	Gef. C 74,39 H 6,37 N 8,71

4.22 Umsetzung von Chinolin mit Benzoylchlorid und Cyclohexyl-isocyanid in wässrigem Medium

Man bringt, wie in Abschn. 4.21 beschrieben, 6,45 g (50,0 mMol) Chinolin, 2,72 g (25,0 mMol) Cyclohexyl-isocyanid und 3,52 g (25,0 mMol) Benzoylchlorid in wässrigem Aceton zur Reaktion. Nach Reinigung erhält man 1,36 g (15% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 211–212°. – Durch Animpfen des öligen Filtrats und etwa vierwöchiges Stehenlassen bei 20° lässt sich die Ausbeute gut verdoppeln.

Analyse

(R 004)	3,462 mg Substanz, 9,650 mg CO ₂ , 2,080 mg H ₂ O
	3,691 mg Substanz, 0,264 ccm N ₂ , 25°, 719 Torr.
C ₂₃ H ₂₄ O ₂ N ₂ (360,4)	Ber. C 76,63 H 6,61 N 7,77
	Gef. C 76,42 H 6,79 N 7,75

4.23 Umsetzung von Chinolinium-bromid mit Isopropyl-isocyanid und Natrium-acetat in wässrigem Medium

Man löst 2,55 g (10,0 mMol) Chinolinium-bromid (Monohydrat) in 5 ccm Methanol, ebenso 1,15 g (14,0 mMol) wasserfreies Natriumacetat in 3 ccm Wasser und vereinigt beide Lösungen. Dazu gibt man 0,69 g (10,0 mMol) Isopropyl-isocyanid, wobei leichte Erwärmung eintritt, und lässt bis zum Verschwinden des Isocyanid-Geruchs stehen. Es bildet sich ein kristalliner Niederschlag. Man engt auf etwa ein Viertel des Volumens ein, filtriert ab und löst das Rohprodukt in der Wärme in verdünnter Salzsäure. Nach dem Abkühlen fügt man überschüssige Natronlauge zu, wobei das Produkt ziemlich rein auskristallisiert. Nach Umfällen aus Benzol/Äther erhält man 0,46 g (17% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 201–203°.

Analyse

(R 221)	3,441 mg Substanz, 9,032 mg CO ₂ , 2,378 mg H ₂ O
	3,496 mg Substanz, 0,316 ccm N ₂ , 27°, 726 Torr.
C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₂ (272,4)	Ber. C 71,30 H 7,74 N 9,78
	Gef. C 71,63 H 7,73 N 9,82

5 Hydrolyse-RG von Carbonsäure-Derivaten

Die Hydrolyse-RG von Carbonsäure-Derivaten wurde konduktometrisch mit Hilfe der nachfolgend beschriebenen automatischen Messanordnung bestimmt.

5.1 Beschreibung der Messapparatur

5.1.1 Messprinzip

Bisher wurden zur konduktometrischen Verfolgung von Solvolyse-Reaktionen zumeist Messgeräte verwendet, die auf dem Prinzip der Wheatstone-Brücke basieren. Da bei vorliegenden Untersuchungen auch rasche Reaktionen verfolgt werden sollten, schied diese Methode wegen ihrer Trägheit von vornherein aus. Es musste eine Messanordnung geschaffen werden, die es gestattet, auch rasche Leitfähigkeitsänderungen zu erfassen. Eine solche Anordnung wurde gemeinsam mit U. FETZER¹³ entwickelt und von mir später ausgebaut.

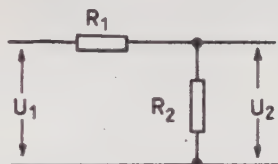


Abb. 4 Spannungsteiler

An zwei in Serie liegenden Widerständen R_1 und R_2 liegt die Spannung U_1 . Für den Fall $R_1 \gg R_2$, ist der über R_2 abfallende Spannungsanteil U_2 direkt proportional R_2 ; er kann gemessen werden. R_2 stellt die Messzelle dar.

5.1.2 Aufbau des Geräts

Abb. 5 zeigt das Blockscha des Messgeräts, während Abb. 6 den gesamten Stromlauf wiedergibt.

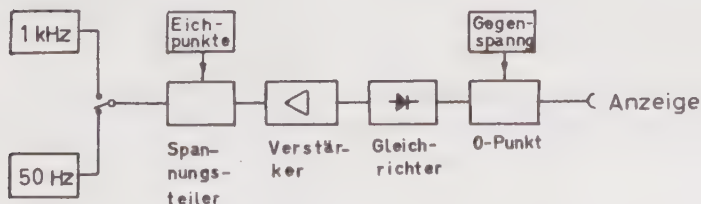


Abb. 5 Blockscha des Messgeräts

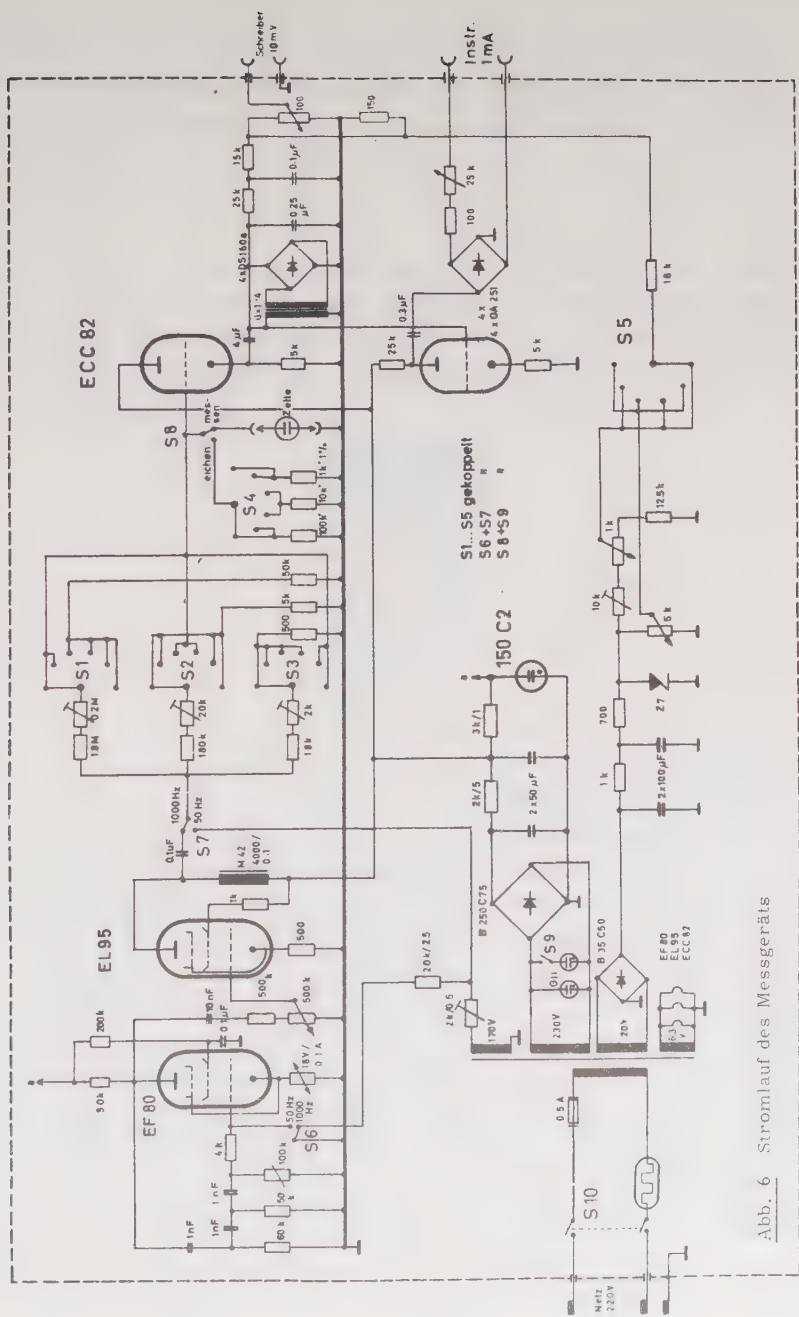
Generatorteil. Da Leitfähigkeiten gewöhnlich bei 50 oder 1000 Hz gemessen werden, sind zwei wahlweise aufschaltbare Wechselspannungsquellen vorgesehen. Dabei wird die 50-Hz-Spannung dem Netzteil des Geräts entnommen, während die 1-kHz-Spannung durch einen RC-Generator erzeugt und in einer Endstufe leistungsverstärkt wird. Da die Genauigkeit der Messungen von der Stabilität dieser Wechselspannungen abhängt, sind diese sehr sorgfältig stabilisiert ($100 \text{ V} \pm 0,1\%$ bei $\pm 10\%$ Netzspannungsschwankung).

Messteil. Um ein weites Leitfähigkeitsintervall erfassen zu können, werden drei dekadisch umschaltbare Messwiderstände (R_1), die in Serie mit der Messzelle liegen, verwendet. Ein Umschalter erlaubt es, anstelle der Messzelle geeignete Normalwiderstände zum Abgleich des Geräts aufzuschalten. Da die über der Zelle liegende Spannung nicht belastet werden darf, wird ein Impedanzwandler (Verstärkerstufe in Anodenbasisschaltung) nachgeschaltet, der von der Spannung U_2 leistungslos angesteuert wird. Wegen der 100prozentigen Spannungsgegenkopplung arbeiten Kathodenverstärker auch bei hohen Gitterwechselspannungen sehr verzerrungsarm, was hier unerlässlich ist. Der niedrige dynamische Innenwiderstand dieser Verstärkerstufe gestattet eine niederohmige und daher gegen Störspannungen unempfindliche Auslegung des nachfolgenden Gleichrichter- und Siebteils.

Die Gleichrichtung der Wechselspannung erfolgt durch vier Germanium-Dioden in Brückenschaltung. (Um weitgehend im linearen Teil der Diodenkennlinien zu bleiben, wird die Spannung vorher auf den vierfachen Wert hochtransformiert.) Die resultierende Gleichspannung wird in der darauffolgenden Siebkette geglättet - wobei auf eine möglichst kleine Zeitkonstante geachtet ist - und unterteilt. Sie steuert einen nachgeschalteten Gleichspannungsschreiber. Bei abgeglichenem Gerät entspricht der Ausschlag am Spannungsschreiber dem jeweiligen Widerstand der Messzelle. - Geringe Unlinearitäten entstehen dadurch, dass R_2 in Wirklichkeit nicht vernachlässigbar klein ist gegen R_1 , und in geringem Masse auch durch die Krümmung der Diodenkennlinien.

Um auch punktweise Messungen ausführen zu können, wird die am NF-Übertrager anstehende Wechselspannung nochmal getrennt verstärkt und nach Gleichrichtung einem Strommesser bekannter Bauart zugeführt.

Bereichdehnung. Es ist vorteilhaft, die Messgenauigkeit besonders im unteren Teil der Bereiche zu erhöhen. Dies konnte erreicht werden durch Einschalten des jeweils nächst niederen Bereichs (R_1 ist um den Faktor 10 zu klein), wobei sich die Ausgangsspannung verzehnfacht. Durch eine entgegengeschaltete feste oder frei wählbare Gleichspannung kann der Skalenanfangspunkt des Spannungsschrei-



bers an eine günstige Stelle, z.B. den Endpunkt des nächsten Bereichs, gelegt werden. Somit resultiert eine Spreizung des Bereichs um den Faktor 10.

Für Widerstandsmessungen steht also ein nutzbarer Bereich von 100 Ohm bis 200 kOhm, unterteilt in sechs Bereiche, zur Verfügung, was allen Anforderungen genügt.

5.13 Die Messzelle

Sehr rasch ablaufende Reaktionen machen es erforderlich, die zu untersuchende Substanz in möglichst kurzer Zeit mit dem Reaktionspartner zusammen zu bringen und eine völlige Durchmischung zu erreichen. Diesen Forderungen wird ein nach Abb. 7 ausgeführtes Messgefäß gerecht, das als Leitfähigkeitszelle ausgebildet ist.

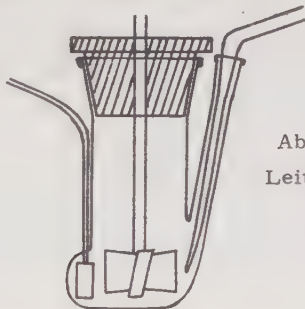


Abb. 7
Leitfähigkeits-Messzelle

In einer Ausbuchtung des Gefäßes sind platinierte Platinelektroden eingeschmolzen und über ein kurzes HF-Kabel mit dem Messgerät verbunden. In einem seitlichen Ansatz kann eine Schliffkapillare eingeführt werden, die Substanz enthält. Auf die Kapillare folgt eine luftgefüllte Injektionsspritze, mit der der Inhalt der Kapillare in das Reaktionsgefäß entleert werden kann. Am Kolbengriff der Spritze befindet sich der Kontakt für den hochtourigen Flügelrührer. Während des Ausdrückens der Substanz in das Messgefäß schliesst sich dieser Kontakt für die kurze Zeit des Daumendrucks, wodurch der Rührer sofort in Bewegung gesetzt und rasch wieder abgebremst wird, damit die Flüssigkeit während der Messung in Ruhe ist. - Das Einbringen und Durchmischen der Substanz ist somit in maximal 0,3 Sekunden abgeschlossen. Festsubstanzen werden in Aceton, das durch Passieren einer Al_2O_3 -Säule getrocknet worden ist, gelöst und nach Temperierung in die Messzelle verbracht. Dabei wird dem Lösungsmittel vorher soviel Wasser zugesetzt, dass nach Zugabe der Acetonlösung der Wassergehalt wieder den gewünschten Wert erreicht.

5.2 Reaktionskinetische Messungen

Man beschickt die Messzelle mit 5 ccm Lösungsmittel und temperiert im Thermostaten. Am Messgerät wird der gewünschte Bereich eingeschaltet. In Schaltstellung "eichen" wird am Ausgangsregler auf Vollausschlag am Registrier- bzw. Anzeigegerät gestellt. Nach Einschalten des Papiervorschubs und Umschaltung auf "messen" wird mit Hilfe der Injektionsspritze die in der Kapillare enthaltene Flüssigkeit in das Reaktionsgefäß gedrückt. Damit beginnt die automatische Registrierung des Widerstands. Man muss lediglich an jedem Bereichende auf den nächst niederen Bereich umschalten und gelegentlich den Abgleich kontrollieren.

Für die meisten Messungen wurde ein Honeywell-Streifenblattschreiber Nr. 153 x 16-VB-II-III-118-R verwendet.

Für Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurde ein von I. UGI ⁴⁵ gebauter und inzwischen verbesserter, mit Trockeneis gekühlter Tieftemperatur-Thermostat benutzt; er gestattet Messungen bis zu -60°.

5.3 Auswertung der Widerstand-Zeit-Diagramme

Die Ermittlung der RG aus dem vom Streifenblattschreiber registrierten Widerstand-Zeit-Diagramm sei am Beispiel des n-Caprinsäurechlorids erläutert.

5.31 Eichkurve

Aus dem Widerstand-Zeit-Diagramm wird mit Hilfe einer Eichkurve die Konzentration als Funktion der Zeit erhalten. Die Eichkurve wird für jeden Fall gesondert ermittelt, indem man aliquote Teile einer bereits völlig hydrolysierten Säurehalogenid-Lösung in reines Lösungsmittel bringt und den jeweiligen Widerstand der Lösung bestimmt. Die Volumenzunahme der Lösung wird bei der Berechnung berücksichtigt. - Durch diese Art der Eichung werden alle durch Unlinearität des Messgeräts bedingten Fehler beseitigt, da Messung und Eichung unter gleichen Bedingungen stattfinden.

Bei Carbonsäure-imidchloriden ist die Verwendung von Salzsäure bekannter Konzentration an Stelle einer hydrolysierten Imidchloridlösung zur Ermittlung der Eichkurve vorteilhaft.

Tabelle 8 enthält die Werte, die der Eichkurve (Abb.8) zugrunde liegen.

Eichlösung:

Einwaage Säurechlorid	170,1 mg = 892 μ Mol
Einwaage Lösungsmittel	7,6149 g
Konzentration	114,6 $\frac{\mu\text{Mol}}{\text{g}}$

Menge des zur Eichung benützten Lösungsmittels: 4.16 g = 5.0 ccm

Widerstand des reinen Lösungsmittels: 3,6 MOhm

Messtemperatur: -20°

Tabelle 8 Messwerte zur Aufstellung der Eichkurve für n-Caprinsäurechlorid in Wasser/Aceton ($r_{H_2O} = 0.333$) bei -20°

Eichlösung (mg)	Säurechlorid (μMol)	Säurechlorid bez. auf 4.16 g Lösungsmittel (μMol)	Widerstand (kOhm)	Leitfähig- keit (mS)
14.9	1.71	1.70	75.2	0.013
42.1	4.82	4.78	27.5	0.036
58.2	6.67	6.58	18.2	0.055
91.3	10.46	10.25	13.21	0.076
125.2	14.35	13.78	10.63	0.106
175.1	20.07	19.0	8.37	0.119
292.7	33.54	31.6	5.65	0.177
572.1	65.56	58.9	3.41	0.293
1 056.0	121.02	96.5	2.20	0.455

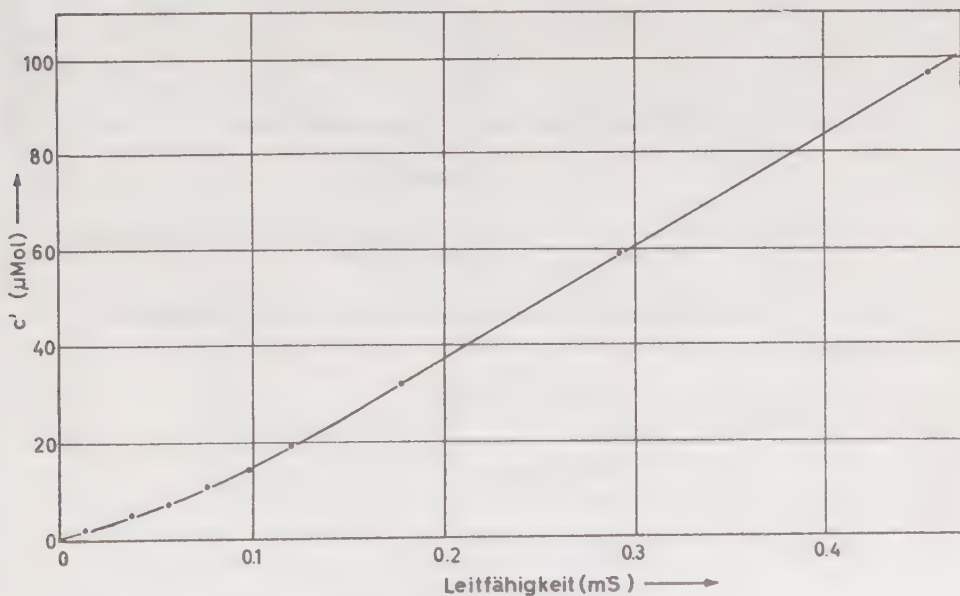


Abb. 8 Eichkurve zur Ermittlung der Säurechlorid-Konzentration in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit

5.32 Erläuterung und Auswertung des Widerstand-Zeit-Diagramms

Lösungsmittel: Wasser/Aceton ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.333$);

4.16 g = 5.0 ccm

Einwaage: 13.0 mg = 68.2 μMol n-Caprinsäurechlorid

Temperatur: $-20^\circ \pm 0.1^\circ$

Widerstand des reinen Lösungsmittels: $R_0 = 3.4 \text{ MOhm}$

Endwiderstand der Lösung: $R_E = 2.99 \text{ kOhm}$

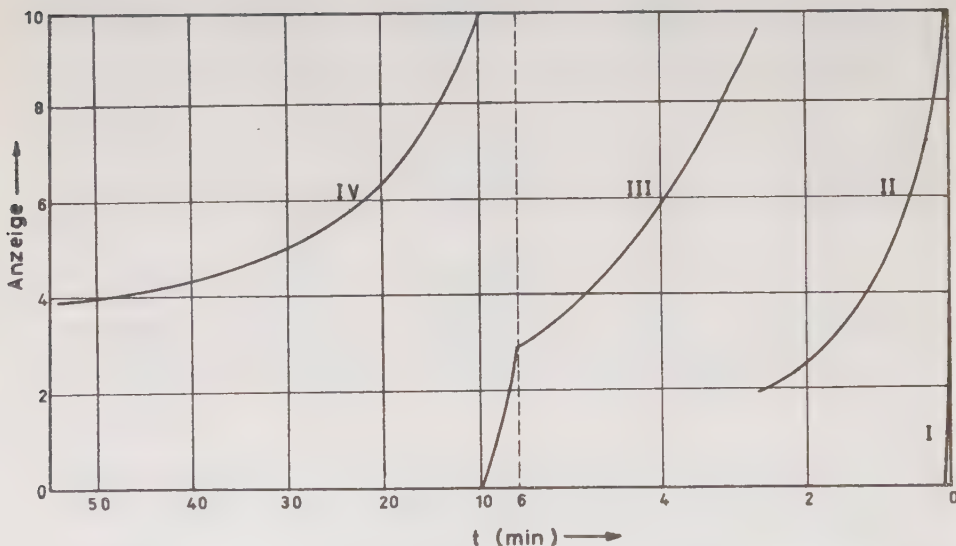


Abb. 9 Widerstand-Zeit-Diagramm der Hydrolyse von n-Caprinsäurechlorid in Wasser/Aceton ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.333$) bei -20°

Das vom Streifenblattschreiber gelieferte Diagramm (Abb. 9) enthält vier Teilkurven:

- I im Bereich 100 ... 200 kOhm (gespreizt)
- II " " 0 ... 100 kOhm
- III " " 10 ... 20 kOhm (gespreizt)
- IV " " 0 ... 10 kOhm

Papiervorschub: 0 ... 6 Minuten, 2.5 Zoll/min
 6 ... 55 Minuten, 0.333 Zoll/min

Dem Diagramm werden ca. 10 Werte entnommen und die zugehörigen Konzentrationen (c') an bereits hydrolysiertem Säurechlorid aus der Eichkurve bestimmt.

Zur Berechnung der RG-Konstante der pseudomonomolekularen Solvolyse wird die reaktionskinetische Gleichung für eine Reaktion erster Ordnung benutzt (c_0 ist die Menge des Säurechlorids zur Zeit $t = 0$):

$$k_I \cdot t = \ln \frac{c_0}{c_0 - c'} = \ln \frac{c_0}{c} \quad (14)$$

Die Menge an noch unverändertem Säurechlorid ist $c = c_0 - c'$.

Trägt man $\ln \frac{c_0}{c}$ bzw. $\log \frac{c_0}{c}$ gegen die Zeit grafisch auf, so erhält man das in Abb. 10 dargestellte Diagramm.

Aus der Kurve Abb. 10 berechnet man die RG-Konstante sowie die Halbwertszeit nach den Gleichungen (15) und (16):

$$k_I = \frac{\Delta \ln (c_0/c)}{\Delta t} = \frac{2.303 \Delta \log (c_0/c)}{\Delta t} \quad (15)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_I} = \frac{0.693}{k_I} \quad (16)$$

Die Fehlergrenze für k_{H_2O} beträgt bei $t_{1/2} > 1 \text{ sec} \pm 1-2\%$, bei $0.3 \text{ sec} < t_{1/2} < 1 \text{ sec} \pm 2-5\%$. - Die Messungen wurden 1-2mal wiederholt.

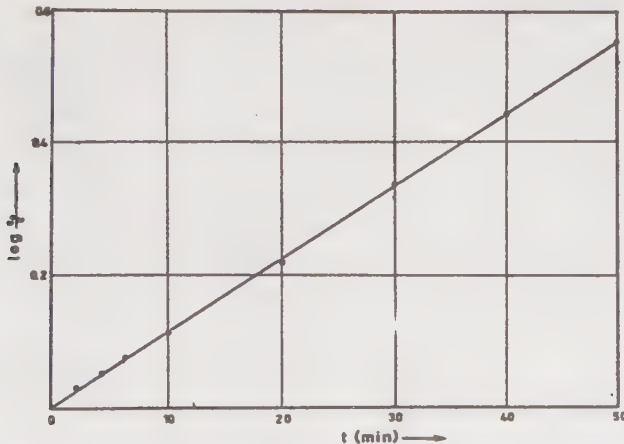
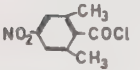
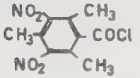


Abb. 10 Pseudomonomolekulare Hydrolyse von n-Caprinsäurechlorid in Wasser/Aceton ($\gamma_{H_2O} = 0.333$) bei -20°

5.33 Ergänzende RG-Daten der Hydrolyse von Carbonsäure-chloriden und -imidchloriden

Einige Reaktionen verlaufen unter Standardbedingungen zu rasch oder zu langsam, um mit genügender Genauigkeit verfolgt werden zu können. In diesen Fällen wird die RG bei drei günstigen Temperaturen gemessen; aus den erhaltenen Werten wird mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung auf die RG bei Standardbedingungen extrapoliert. Die hierfür benützten und einige in Tabelle 1 nicht enthaltene RG-Daten sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9 RG-Daten der Hydrolyse von Carbonsäure-halogeniden und -imidchloriden in Wasser/Aceton ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.333$)

Carbonsäure- Derivat	t°	10 ⁴ · k _{H₂O} (sec ⁻¹)
Cl ₂ CH-COCl	- 50 - 40	5400 10000
CH ₃ -COBr	- 20	3510
COCl ₂ ($f_{\text{H}_2\text{O}} = 0.048$)	- 50	236 +)
CH ₃ O-COCl	+ 10 + 20 + 30	0.0251 0.0612 0.155
 -N-COCl	+ 20 + 30 + 40	0.347 1.00 2.70
	+ 20 + 30 + 40	0.150 0.400 0.978
	+ 10 + 20 + 30	0.0254 0.0562 0.122
CH ₃ (CH ₂) ₃ NCl ₂	+ 20 + 30 + 40	0.0179 0.0517 0.120
Cl ₃ C-C(Cl)=N- 	+ 30 + 40	0.0014 0.0039
 -C(Cl)=N- 	+ 10 + 20 + 30	0.0085 0.020 0.060
 -C(Cl)=N- 	0 + 20 + 30	0.032 0.28 0.72

+) Die Hydrolyse verläuft nicht in zwei unterscheidbaren Stufen.

5.4 Hydrolyse von Carbonsäure-halogeniden und -imidchloriden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels

Die RG-Messungen wurden durchgeführt, wie in Abschn. 5.2 beschrieben. Die verwendeten Wasser/Aceton-Gemische hatten die in Tabelle 10 angegebenen Zusammensetzungen.

Tabelle 10 Zusammensetzung der Wasser/Aceton-Gemische

Mol Wasser	Mol Aceton	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$
1	41	0.024
1	20	0.048
1	11	0.083
1	5	0.167
1	2	0.333
1	1	0.500
3	1	0.750

Tabelle 11 enthält die Abb. 1 zugrundeliegenden Hydrolyse-RG-Daten, soweit sie nicht in Tabelle 1 enthalten sind.

Tabelle 12 enthält Anfangs-RG-Daten von Carbonsäure-imidchloriden, die Abb. 3 zugrunde liegen.

Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrolyse-RG von 3-Methyl-butan-2-on-1-säure-N-isopropyl-imidchlorid s. Lit. ¹³.

5.5 Solvolyse von Carbonsäure-halogeniden und -imidchloriden in Gegenwart von Aminen

Die Aminolyse von Carbonsäure-halogeniden und -imidchloriden wurde analog der Hydrolyse auf beschriebene Art (Abschn. 5.2) durchgeführt, wobei dem Wasser/Aceton-Gemisch ($\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 0.333$) die in Abschn. 1.41 und 2.4 genannten Amine zugesetzt wurden. Da die Konzentration an Säure- bzw. Imidchlorid ca. 40 mMol/l betrug, wurden Lösungen mit 400 mMol Amin je Liter verwendet. - Die Amine wurden unmittelbar vorher destilliert.

5.6 Solvolyse von Tritylchlorid in Gegenwart von Aminen

Als Lösungsmittel wurden Wasser/Aceton-Gemische ($\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 0.333$ bzw. 0.100) resp. frisch destilliertes Methanol mit entsprechenden Zusätzen an n-Butylamin oder Ammoniak verwendet. Tritylchlorid wurde in trockenem Aceton gelöst und in das temperierte Lösungsmittel verbracht (s. Abschn. 5.13).

Tabelle 11 Hydrolyse-RG von Carbonsäure-halogeniden in Wasser Aceton

Carbonsäure- halogenid	t°	γ_{H_2O}	$10^4 \cdot k_{H_2O} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
<chem>CH3-COCl</chem>	- 20	0.083	0.703
		0.167	2.09
		0.500	69
		0.750	1320
<chem>CH3-COI</chem>	- 40	0.048	820
		0.083	1230
		0.167	2820
		0.333	9100
<chem>(COCl)2</chem> 1. Stufe	-50	0.048	3300
		0.083	9200
		0.024	21
		0.048	57
2. "		0.083	160
<chem>(CH3)2CH-N-COCl</chem>	+ 20	0.083	0.184
		0.167	1.01
		0.333	13.0
		0.500	104
<chem>(CH3)2CH-N-COCl</chem>	+ 20	0.750	5280
		0.083	0.203
		0.167	0.433
		0.333	1.50
<chem>c1ccccc1-COCl</chem>		0.500	3.43
		0.750	20.5
<chem>Cc1cc(C)c(C)cc1-COCl</chem>	-20	0.083	0.244
		0.167	1.33
		0.500	80.3
		0.750	155

Tabelle 12 Anfangs-Hydrolyse-RG von Carbonsäure-imidchloriden in Wasser Aceton

Carbonsäure- imidchlorid	t°	γ_{H_2O}	$10^4 \cdot k_{H_2O} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
<chem>(CH3)2CH-C(Cl)=N-c1ccccc1</chem>	-50	0.048	83
		0.083	125
		0.167	640
		0.333	6300
<chem>c1ccccc1-C(Cl)=N-c2ccccc2</chem>	-20	0.083	8.7
		0.167	45
		0.333	422
		0.500	8140
<chem>[O-][N+](=O)c1ccc(cc1)-C(Cl)=N-c2ccccc2</chem>	- 20	0.083	0.0145
		0.167	0.043
		0.333	0.46
		0.500	2.4
<chem>Cc1cc(C)c(C)cc1-C(Cl)=N-c2ccccc2</chem>	-20	0.083	16
		0.167	775
		0.333	1100
		0.500	11000
<chem>Clc1nc(Cl)c(Cl)nc1Cl</chem> (1. Stufe)	+ 20	0.167	0.645
		0.333	1.90
		0.500	5.20
		0.750	17.6

5.7 Hydrolyse von Benzoesäure-4-nitro-phenyl-imidchlorid in Gegenwart von Elektrolyten

Die Hydrolyse von Benzoesäure-4-nitro-phenyl-imidchlorid wurde auf beschriebene Weise (Abschn. 5.2) reaktionskinetisch verfolgt, wobei dem Lösungsmittel Salzsäure resp. Lithiumchlorid oder Perchlorsäure zugesetzt waren (s. Abschn. 2.1). Wegen der hohen Eigenleitfähigkeit des elektrolythaltigen Lösungsmittels musste, um genügend Messgenauigkeit zu erreichen, in den Bereichen 2 und 1 (0...2 kOhm) gemessen werden. Empirisch wurden Lösungen der drei genannten Elektrolyte hergestellt, die einen Anfangswiderstand von etwa 2 kOhm hatten. Die Einwaage an Imidchlorid wurde so gewählt, dass die Konzentrationen an zugesetztem Elektrolyt und Imidchlorid etwa gleich waren (ca. 10 mMol/l). Die Eichung erfolgte in derselben Stammlösung mit Salzsäure.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Sammelref.: M. L. BENDER, Chem. Reviews, 60, 53 (1960)
- 2) C. A. BUNTON, T. A. LEWIS und D. R. LEWELLYN, Chem. and Ind. 1954, 1154
- 3) D. A. BROWN, R. F. HUDSON, J. chem. Soc. (London) 1953, 3352
- 4) R. F. HUDSON und B. SAVILLE, J. chem. Soc. (London) 1955, 4130 u. vorausg. Arb.
- 5) E. W. CRUNDEN und R. F. HUDSON, J. chem. Soc. (London) 1956, 501
- 6) G. BERGER und S. C. I. OLIVIER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 516 (1927)
- 7) J. F. NORRIS und D. V. GREGORY, J. Amer. chem. Soc. 50, 1813 (1928)
- 8) J. F. NORRIS, E. V. FASCE und C. J. STAUD, J. Amer. chem. Soc. 57, 1415 (1935);
J. F. NORRIS und V. W. WARE, ebenda 61, 1418 (1939)
- 9) J. F. NORRIS und H. K. JOUNG jr., J. Amer. chem. Soc. 57, 1420 (1935)
- 10) V. GOLD, J. HILTON und E. G. JEFFERSON, J. chem. Soc. (London) 1954, 2756,
1955, 3303
- 11a) H. K. HALL, J. Amer. chem. Soc. 77, 5993 (1955); 78, 2717 (1956)
b) C. A. BUNTON und T. A. LEWIS, Chem. and Ind. 1956, 180
c) J. M. KELLEY und C. M. WATSON, J. physic. Chem. 62, 260 (1958)
d) G. GEUSKENS, M. PLANCHON und J. NASIELSKI und R. H. MARTIN, Helv. chim. Acta 1959, 522
- 12) G. K. BRANCH und C. A. NIXON, J. Amer. chem. Soc. 58, 2499 (1936)
- 13) Dissert. Univ. München, 1960
- 14a) H. BÖHME und W. SCHURHOFF, Chem. Ber. 84, 28 (1951)
b) H. K. HALL und P. W. MORGAN, J. org. Chemistry 21, 249 (1956)
c) H. K. HALL, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5439 (1957)
- 15) S. WINSTEIN, E. GRUNWALD und H. W. JONES, J. Amer. chem. Soc. 73, 2700
211, 254 (1951)
- 16) C. M. SUTER und H. B. MILNE, J. Amer. chem. Soc. 62, 3473 (1940)
- 17) Sammelref.: R. W. TAFT, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley u. Sons, Inc., New York 1956, S. 556
- 18) M. L. BENDER, J. Amer. chem. Soc. 75, 5986 (1953)
- 19) D. N. GLEW und E. A. MOELWYN-HUGHES, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A
211, 254 (1952)
- 20) H. STAUDINGER, Chem. Ber. 41, 3558 (1908)
- 21) H. C. BROWN, Science (New York) 103, 385 (1946); H. C. BROWN und R. S. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. 71, 1845 (1949)
- 22) E. GRUNWALD und S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 70, 846 (1948)
- 23) C. G. SWAIN und C. B. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. 75, 141 (1953)

- 24) D. E. KOSHLAND jr., J. Amer. chem. Soc. 74, 2286 (1952); S. L. BAFNA und V. GOLD, J. chem. Soc. (London) 1953, 1406; V. GOLD und E. F. FEFFERSON, ebenda 1953, 1409, 1416; M. L. BENDER und B. W. TURNQUEST, J. Amer. chem. Soc. 72, 1652 (1952); T. C. BRUCE und R. LAPINSKI, ebenda 80, 2265 (1958); J. BURKUS und C. F. ECKERT, ebenda 80, 5948 (1958); M. PESTERMER und D. LAUERER, Angew. Chem. 72, 612 (1960).
- 25) A. REISSERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 3415 (1905); L. GIVANDAN und A. KAUFMANN, Fortschr. d. Teerfabrikation u. verw. Industriezweige 12, 737; s. a. W. E. McEWEN und R. N. HAZLETT, J. Amer. chem. Soc. 71, 1949 (1949); H. RUPE, Helv. chim. Acta 20, 210 (1937); A. GASSMANN, H. RUPE, ebenda 22, 1242 (1939)
- 26) I. UGI und C. STEINBRÜCKNER, Angew. Chem. 72, 267 (1960)
C. STEINBRÜCKNER, Dissert. 1961, Univ. München
- 27) L. C. BATEMAN, K. A. COOPER, E. D. HUGHES und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. (London) 1940, 925
C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 308, G. Bell u. Sons, Ltd., London, 1953
- 28) C. G. SWAIN und A. McLACHLAN, J. Amer. chem. Soc. 82, 6095 (1960)
- 29) H. C. BROWN, Science (New York) 103, 385 (1946)
- 30) G. S. HAMMOND und D. H. HOGLE, J. Amer. chem. Soc. 77, 338 (1955)
- 31) J. TAFEL und O. WASSMUT, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2841 (1907)
- 32) Sammelref.: J. SAUER und R. HUISGEN, Angew. Chem. 72, 294 (1960);
s. a. Sammelref.: J. F. BUNNETT und R. E. ZAHLER, Chem. Rev. 49, 273 (1951); R. HUISGEN und J. SAUER, Angew. Chem. 72, 91 (1960)
- 33) H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 60, 1325 (1938)
- 34) A. MASCHENZEW, Ž. obšč. Chim. 11, 1138 (1941)
- 35) M. HANRIOT, Ann. Chimie (5) 17, 83 (1897)
- 36) J. THIELE und A. HAAKH, Liebigs Ann. Chem. 369, 145 (1909)
- 37) L. CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1473 (1881)
- 38) H. ERDMANN und P. HUTH, J. prakt. Chem. (2) 56, 7 (1897)
- 39) H. GUILLEMARD, Ann. Chimie (8), 14, 224 (1909);
s. a. J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. 280, 297 (1894)
- 40) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 214, 226 (1882)
- 41) F. CRAMER und K. BAER, Chem. Ber. 93, 1233 (1960)
- 42) J. v. BRAUN und W. PINKERNELLE, Chem. Ber. 67, 1218 (1934)
- 43) O. WALLACH und M. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 184, 78 (1877)
- 44) H. v. PECHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 611 (1900); H. LEY und E. HOLZWEISSIG, ebenda 36, 18 (1903)
- 45) R. HUISGEN und I. UGI, Chem. Ber. 90, 2914 (1947).

Lebenslauf

Am 10.6.1935 wurde ich als Sohn des städt. Berufsschuldirektors Dr. Heinrich Beck und seiner Ehefrau Wilhelmine, geb. Kappelmayer, in München geboren.

Vom September 1941 bis Juni 1945 besuchte ich die Volksschulen in München und Neuhaus b. Schliersee. Ende 1945 trat ich in die Maria-Theresia-Oberrealschule in München ein und bestand dort im Juli 1953 die Reifeprüfung.

Im Wintersemester 1953/54 begann ich an der Universität München das Studium der Chemie. Hier legte ich im Februar 1957 die Diplom-Vorprüfung und im April 1959 die Diplom-Hauptprüfung ab. Unter der Anleitung von Herrn Priv. Doz. Dr. I. Ugi begann ich anschliessend mit der vorliegenden Arbeit.

